

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2024.01.015

新型磁性生物炭活化过一硫酸盐降解双酚 A

王善鹏¹, 崔康平¹, 刘彤¹, 聂贤宝², 徐正江²

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽曙光化工集团有限公司, 安徽 安庆 246003)

摘要:文章使用溶胶-凝胶燃烧法制备磁性生物炭 $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{SBC}$, 并将其用于活化过一硫酸盐(peroxymonosulfate, PMS)降解双酚 A(bisphenol, BPA)。通过 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)和 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析等表征方法探究该复合材料的理化特性, 结果表明, CuFe_2O_4 稳定地负载在生物炭表面, 且复合材料表面有大量的含氧官能团, 如 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 和 $-\text{OH}$ 。通过批次试验, 探究该材料在不同条件下活化 PMS 降解 BPA 的效果, 并进行伪一级动力学拟合。结果表明, BPA 的去除率随着磁性生物炭投加量、PMS 浓度、温度和 pH 值的增加而增加。通过重复利用试验发现, 磁性生物炭在第 3 轮催化降解试验中对 BPA 的降解率仍能达到 91%。此外, 通过淬灭试验发现, $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 都参与了 BPA 的降解, 其中 $^1\text{O}_2$ 是最主要的活性物种。

关键词:双酚 A(BPA); 磁性生物炭; 高级氧化技术; 过一硫酸盐(PMS); 协同作用

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2024)01-0098-09

Novel magnetic biochar degrades BPA by activating PMS

WANG Shanpeng¹, CUI Kangping¹, LIU Tong¹, NIE Xianbao², XU Zhengjiang²

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui Shuguang Chemical Group Co., Ltd., Anqing 246003, China)

Abstract: In this work, magnetic $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{SBC}$ composites were prepared by sol-gel combustion method and used to degrade bisphenol A (BPA) by activating peroxymonosulfate (PMS). X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to investigate the physicochemical activities of the composite materials. The results showed that CuFe_2O_4 was stably loaded on the surface of biochar, and the composite materials had abundant oxygen-containing functional groups such as $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ and $-\text{OH}$. By batch experiments, the degradation effects of BPA by activating PMS were investigated under different conditions, and pseudo-first-order kinetic fitting was performed. The results showed that the removal rate of BPA increased with the increase of magnetic biochar dosage, PMS dosage, temperature and pH value. It was found that the magnetic biochar could still degrade 91% of BPA in the third round of catalytic degradation tests. In addition, $^1\text{O}_2$, $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\text{O}_2^{\cdot-}$ were found to be involved in the degradation of BPA through quenching experiments, and $^1\text{O}_2$ was the most effective species.

Key words: bisphenol A (BPA); magnetic biochar; advanced oxidation process; peroxymonosulfate (PMS); synergy

收稿日期: 2021-03-24; 修回日期: 2021-04-16

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2019YFC0408500); 安徽省科技重大专项资助项目(201903a07020009)

作者简介: 王善鹏(1995—), 男, 安徽六安人, 合肥工业大学硕士生;

崔康平(1969—), 男, 安徽合肥人, 博士, 合肥工业大学教授, 博士生导师, 通信作者, E-mail: cuikangping@hfut.edu.cn.

内分泌干扰物具有引起生物内分泌紊乱的特性,近年来,内分泌干扰物对生态环境和人类健康造成的危害引起人们的广泛关注。双酚 A (bisphenol, BPA) 是内分泌干扰物中的一种代表性污染物,由于其在聚碳酸酯塑料和环氧树脂合成中具有重要作用^[1],造成了 BPA 广泛存在于各种环境介质中,甚至在人体中^[2]。即使在其质量浓度低至 ng/L 量级的情况下, BPA 仍然可以引起生物体突变、产生神经毒性和生殖系统损害^[3],因此,探寻有效去除各种水环境中的 BPA 的方法对于保护人类健康至关重要。

目前,相关研究多是利用吸附^[4]、过滤^[5]和化学氧化^[6]等方法去除水中的 BPA。相对来说,以过一硫酸盐(peroxymonosulfate, PMS)为氧化剂的高级氧化技术能够更加高效彻底地降解污染物。此外,基于 PMS 为氧化剂的高级氧化技术还具有 pH 值适用范围广、避免产生大量铁泥和稳定性强等优势^[6]。PMS 的激活方式有很多种,包括热活化、碱活化、紫外活化和过渡金属活化等^[7],其中,过渡金属被认为是激活 PMS 最常用的催化剂。然而传统的过渡金属催化剂对 pH 值有很高的要求,并且具有较明显的二次污染问题^[7]。CuFe₂O₄ 作为一个潜在的替代品,因其具有更强的稳定性和重复利用性而被广泛研究^[8]。由于单纯的 CuFe₂O₄ 具有很强的磁性,存在较严重的团聚现象,需要一种合适的载体来解决此问题,从而增强其催化能力。

以农业废弃物或市政污泥为原料,在缺氧条件下通过热解合成的生物炭,具有成本低、来源广泛、制备简单和稳定性高等优势,被广泛应用于各种环境污染的治理^[9]。生物炭本身具有良好的吸附性能,可以通过吸附作用去除水中部分有机污染物,同时吸附作用也促进了污染物和活性物质之间的传质作用,因此生物炭常被视为优良的载体,用于和其他材料结合形成新型高效催化剂。此外,以市政污泥为生物质制备的生物炭,其本身就具有活化过硫酸盐、降解污染物的能力。文献^[10]以污泥生物炭(sludge-derived biochar, SBC)为催化剂活化 PMS 去除水中的三氯生,结果表明,在最优条件下, SBC/PMS 体系能在 2 h 内降解 100% 的三氯生,但是生物炭回收不便、重复利用性较差。本文通过溶胶-凝胶燃烧法制备磁性生物炭 CuFe₂O₄@SBC,通过 CuFe₂O₄ 的磁性赋予 SBC 高重复利用性,同时以 SBC 为载体解决 CuFe₂O₄ 的团聚问题,从而通过协同作用提高复合材料的

催化效果,实现了市政污泥的资源化利用。

1 试验材料与方法

1.1 试验试剂与仪器

试剂:硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O, ≥98%)、硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O, ≥99.99%)、过硫酸氢钾(KHSO₅·0.5KHSO₄·0.5K₂SO₄)(PMS)、双酚 A(BPA)、糠醇(FFA, ≥98%)、叔丁醇(TBA, ≥99%)、乙醇、甲醇,均为分析纯,均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

仪器:HH-S1 恒温水浴振荡器(江苏金城国胜实验仪器厂);85-2 数显恒温磁力搅拌器(江苏金坛市双捷实验仪器厂);SX₂-2-10 箱式电阻炉(上海跃进医疗器械有限公司);FE20 pH 计(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)。

1.2 SBC 的制备

本文中生物质取自合肥朱砖井污水处理厂压缩污泥。将污泥自然风干 48 h,再在 60 °C 下烘干 12 h;然后,将干燥的污泥磨成细粉末,通过 100 目筛网过滤,再将过筛后的细粉末放入箱式电阻炉,在 300 °C 下热解 2 h,热解后得到的 SBC 储存在样品瓶中。

1.3 CuFe₂O₄@SBC 复合材料的制备

1) 在 100 mL 超纯水中加入 2.42 g 硝酸铜、8.08 g 硝酸铁和 1.2 g SBC,超声 10 min 使其充分混合。

2) 将混合溶液在 60 °C 下恒温搅拌 2 h 后加入 7.57 g C₆H₈O₇·H₂O,将混合物继续在 60 °C 下搅拌 2 h,然后放入真空干燥箱干燥 12 h,使水分完全蒸发。

3) 将得到的凝胶转移到陶瓷坩埚中,放入箱式电阻炉在缺氧状态下热解 2 h,将所得的黑色固体磨成粉末,用去离子水清洗数次,再将粉末放入烘箱中 12 h,得到磁性生物炭 CuFe₂O₄@SBC 复合材料。

纯 CuFe₂O₄ 也按照相同方法制备,但是不投加 SBC。

1.4 表征

采用 DX-2700 X 射线衍射仪对 CuFe₂O₄@SBC 复合材料进行 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析,获取其晶体结构;采用 TESCAN MIRA3 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)表征其表面形貌;采用 Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司)进行傅里叶变换红外光谱(Fourier

transform infrared spectroscopy, FTIR) 分析, 测定其官能团, 扫描范围为 $4\ 000\sim 500\ \text{cm}^{-1}$; 采用 ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)进行 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析, 获取其表面组成。

1.5 降解试验

采用批次试验测定 $\text{CuFe}_2\text{O}_4\ @\ \text{SBC}$ 复合材料活化 PMS 降解 BPA 的性能。一般地, 在 $25\ ^\circ\text{C}$ 条件下, 将 $30\ \text{mg}$ 催化剂加入含有 $49\ \text{mL}$ 初始浓度为 $0.1\ \text{mmol/L}$ 的 BPA 溶液的锥形瓶中, 初始 $\text{pH}=6.4$, 随后加入 $1\ \text{mL}$ 浓度为 $25\ \text{mmol/L}$ 的 PMS 储备液, 将锥形瓶置于恒温水浴振荡器中以 $200\ \text{r/min}$ 振荡 $1\ \text{h}$ 。反应期间, 每隔 $10\ \text{min}$ 用移液枪取 $1\ \text{mL}$ 水样, 过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜后加入含有 $1\ \text{mL}$ 甲醇的离心管中终止降解反应, 共取 6 次。随后采用高效液相色谱仪检测水中剩余 BPA 浓度。通过调节不同的 $\text{CuFe}_2\text{O}_4\ @\ \text{SBC}$ 投加量、PMS 浓度、反应温度和初始溶液 pH 值, 来评估该复合材料活化 PMS 降解 BPA 的性能。

在重复利用试验中, 利用外加磁场将磁性生物炭 $\text{CuFe}_2\text{O}_4\ @\ \text{SBC}$ 从反应系统中分离, 并用超纯水清洗 3 次, 收集干燥, 用于下一轮降解试验。

1.6 自由基淬灭试验

为了探究 $\text{CuFe}_2\text{O}_4\ @\ \text{SBC} + \text{PMS}$ 体系中 BPA 降解的主要机理, 进行自由基淬灭试验来鉴定 BPA 降解的主要活性物种。

具体方法如下: 在向反应体系中投加 PMS 以启动降解程序之前, 预先投加一定浓度的淬灭剂, 通过调整淬灭剂的种类和浓度, 对比 BPA 降解受到的抑制程度来分析降解反应的主要活性物种。本文分别采用无水乙醇(EtOH)、叔丁醇(TBA)、糠醇(FFA)和对苯醌(BQ)作为淬灭剂, 淬灭剂浓度采用 2 个梯度, 分别为 50 、 $250\ \text{mmol/L}$, 其他反应条件与典型的降解试验条件一致, 即反应温度为 $25\ ^\circ\text{C}$, 初始 $\text{pH}=6.4$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4\ @\ \text{SBC}$ 投加量为 $0.6\ \text{g/L}$, PMS 浓度为 $0.5\ \text{mmol/L}$; 对照组中未添加淬灭剂。

2 试验结果与讨论

2.1 表征

2.1.1 XRD 分析

SBC、 CuFe_2O_4 和 $\text{CuFe}_2\text{O}_4\ @\ \text{SBC}$ 的 XRD 分析结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出: SBC 的 XRD 图谱在

21.00° 、 26.60° 处出现 2 个强烈的衍射峰, 这说明 SBC 的晶体结构属于无定型石墨^[2]; CuFe_2O_4 和 $\text{CuFe}_2\text{O}_4\ @\ \text{SBC}$ 在 18.51° 、 30.17° 、 35.64° 、 43.04° 、 57.05° 、 62.77° 处出现特征峰, 分别对应尖晶石 CuFe_2O_4 (JCPDS No. 25-0283) 的 (111) (220) (311) (400) (511) (440) 晶面^[11]; 在 $\text{CuFe}_2\text{O}_4\ @\ \text{SBC}$ 的 XRD 图谱中也出现了 SBC 的无定型石墨特征峰, 这充分证明磁性生物炭 $\text{CuFe}_2\text{O}_4\ @\ \text{SBC}$ 已被成功合成。

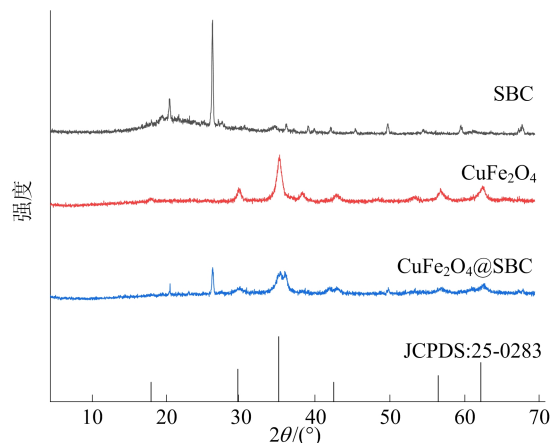


图 1 SBC、 CuFe_2O_4 和 $\text{CuFe}_2\text{O}_4\ @\ \text{SBC}$ 的 XRD 分析结果

2.1.2 SEM 分析

本文通过溶胶-凝胶燃烧法合成的复合材料呈层状结构和块状结构共存的形态, 并且复合材料表面密集分布着许多 CuFe_2O_4 颗粒, 如图 2 所示。由图 2 可知, CuFe_2O_4 成功负载在 SBC 上。复合材料表面粗糙并呈现出分离的带有空隙的颗粒团簇, 这可能暴露出更多激活 PMS 的反应位点。

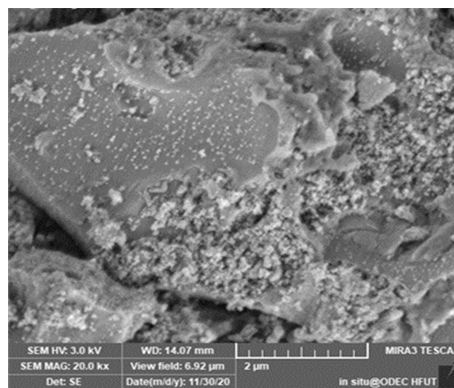


图 2 $\text{CuFe}_2\text{O}_4\ @\ \text{SBC}$ 复合材料 SEM 图像

2.1.3 FTIR 分析

纯 SBC、纯 CuFe_2O_4 、反应前 $\text{CuFe}_2\text{O}_4\ @\ \text{SBC}$ 和反应后 $\text{CuFe}_2\text{O}_4\ @\ \text{SBC}$ 的 FTIR 谱图如图 3 所示。从图 3 可以看出: 在约 480 、 $570\ \text{cm}^{-1}$ 处出现

2 个峰,分别对应尖晶石结构中八面体配位化合物中的 Cu—O 键和四面体配位化合物 Fe—O 键的伸缩振动^[12-13],这些特征峰的存在证明了 Fe³⁺和 Cu²⁺在尖晶石结构的四面体位和八面体位中的存在^[14];1 035 cm⁻¹处的吸收峰可能与表面官能团 C—O—C 有关^[15],而在 1 617 cm⁻¹处的峰来自生物物质中柠檬酸和芳香环的 C=O 和 C=C 键拉伸^[16-17],所有样品在 3 420、2 342 cm⁻¹处明显的吸收峰分别对应 O—H 在 H₂O 背景下和 O=C=O 在空气背景下的伸缩振动;反应前后 CuFe₂O₄@SBC 的 FTIR 图谱基本没有变化,说明复合材料具有很强的稳定性。

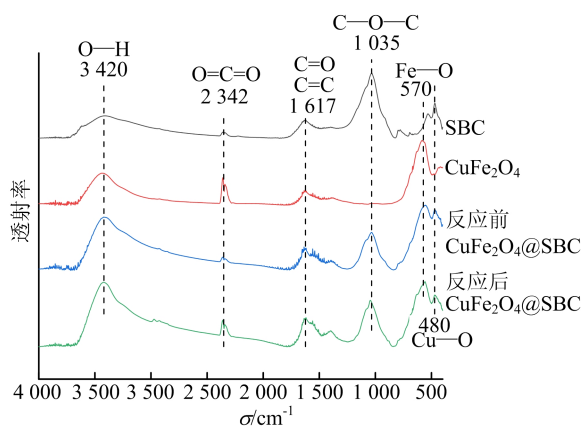


图 3 SBC、CuFe₂O₄ 及反应前后 CuFe₂O₄@SBC 的 FTIR 谱图

2.1.4 XPS 分析

为了进一步探究在 CuFe₂O₄@SBC+PMS 体系中催化机理与催化剂表面组成之间的关系,下面对比分析 CuFe₂O₄@SBC 在 BPA 降解前后的 XPS 谱图。在 CuFe₂O₄@SBC 的 XPS 全谱中发现 C 1s、O 1s、Fe 2p 和 Cu 2p 的存在,如图 4 所示。

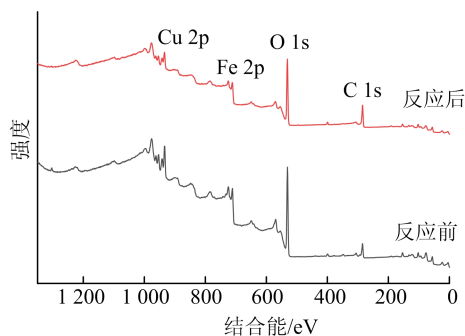


图 4 反应前后 CuFe₂O₄@SBC 的 XPS 全谱图

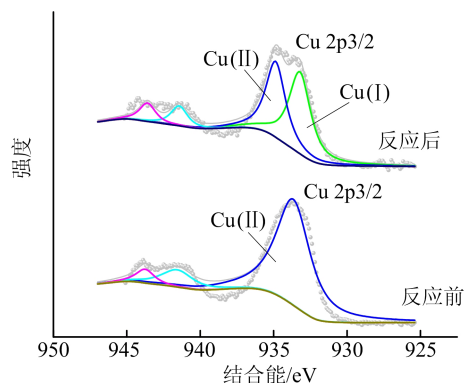
此外,复合材料反应前后 Fe 与 Cu 的原子数比均接近 2 : 1,见表 1 所列。

上述结果一方面证实了 CuFe₂O₄@SBC 复合材料的成功制备,另一方面说明复合材料具有

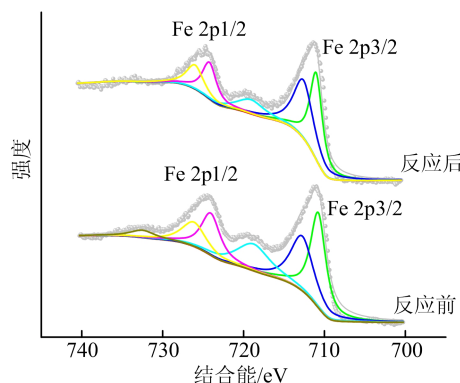
优良的稳定性。

元素	C	O	Fe	Cu
反应前	24.66	55.77	12.34	7.23
反应后	41.11	43.68	9.65	5.56

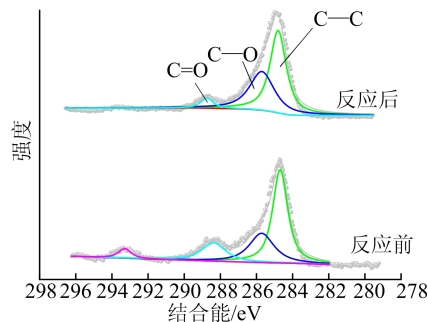
反应前、后 CuFe₂O₄@SBC 的 Cu 2p、Fe 2p 和 C 1s XPS 谱图如图 5 所示。



(a) 反应前、后的 Cu 2p XPS 谱图



(b) 反应前、后的 Fe 2p XPS 谱图



(c) 反应前、后的 C 1s XPS 谱图

图 5 反应前、后 CuFe₂O₄@SBC 的 Cu 2p、Fe 2p 和 C 1s XPS 谱图

从图 5a 可以看出,CuFe₂O₄@SBC 复合材料的 Cu 2p 谱图出现 Cu(II)、Cu(I)所引起的信号峰。通过对比反应前后的结合能可知,反应后 Cu(II)的结合能从反应前的 934.060 eV 增加到 934.862 eV;对比它们各自的峰面积可知,降解后复合材料表面

出现一定含量的 Cu(I),这是降解前不存在的,可能是由于 CuFe_2O_4 @SBC 中的 Cu(II)参与 PMS 的活化,并且一部分 Cu(II)被还原为 Cu(I)。

从图 5b 可以看出:在复合材料 Fe 2p 谱图的 711.51、724.64 eV 处出现 2 个信号峰,分别对应 Fe 2p_{3/2}、Fe 2p_{1/2};在降解完成后,Fe(III)和 Fe(II)的信号峰由于 Fe 价态的转变而向更高的结合能偏移。

上述结果表明,Fe(III)/Fe(II)和 Cu(II)/Cu(I)氧化还原对参与了 PMS 的活化过程。

从图 5c 可以看出,复合材料 C 1s 中的信号峰可被分解为 3 个峰,结合能分别位于 284.69、285.715、288.373 eV 处,这 3 个峰分别对应复合材料表面的 C—C、C—O 和 C=O,此结果与 CuFe_2O_4 @SBC 复合材料的 FTIR 检测结果正好吻合。文献[18]研究发现,C=O 可以促进 PMS 的自分解,产生单线态氧,从而去除水中的污染物。对比反应前后的 C 1s 谱图可知,反应后复合材料的 C=O 含量有所下降,这可能是由于在活化 PMS 过程中 C=O 参与了反应。

2.2 降解试验

2.2.1 伪一级动力学模型

为了更直观地描述降解速率,采用伪一级动力学模型对降解过程进行拟合,即

$$\ln(c/c_0) = -kt \quad (1)$$

其中: c 为 BPA 的实时浓度; c_0 为 BPA 的初始浓度; k 为伪一级动力学反应速率常数; t 为反应时间。

BPA 降解率 η 的计算公式为:

$$\eta = [(c_0 - c)/c_0] \times 100\% \quad (2)$$

2.2.2 不同体系的降解效果

为了研究和评价 CuFe_2O_4 @SBC 复合材料对 BPA 的降解性能,在相同条件下(反应温度 25 °C,BPA 初始浓度为 0.1 mmol/L,初始 pH=6.4),分别使用纯 SBC、纯 CuFe_2O_4 和 CuFe_2O_4 @SBC 作为催化剂进行对比试验,BPA 在 6 种体系中的降解曲线如图 6 所示。由图 6 可知:在不添加 PMS 的体系中,0.5 g/L 的纯 SBC、纯 CuFe_2O_4 和纯 CuFe_2O_4 @SBC 对 BPA 的降解率分别为 16%、5%、13%;当 0.5 mmol/L PMS 加入锥形瓶中时, CuFe_2O_4 @SBC+PMS 体系对 BPA 的降解率在 60 min 内可以达到 97.55%;而采用相同用量的纯 SBC 和纯 CuFe_2O_4 替代 CuFe_2O_4 @SBC 作为催化剂时,对 BPA 的降解率分别仅为 65.72%、63.96%。

上述结果表明, CuFe_2O_4 @SBC 复合材料具有更强的 PMS 活化能力。造成此现象的原因可能是:① 复合材料对 BPA 的吸附提高了活性自由基与底物之间的传质效率;② SBC 作为载体使得 CuFe_2O_4 能够均匀分布在 SBC 表面上,很好地抑制了磁性 CuFe_2O_4 纳米粒子的团聚现象,从而提供更多的活性位点。

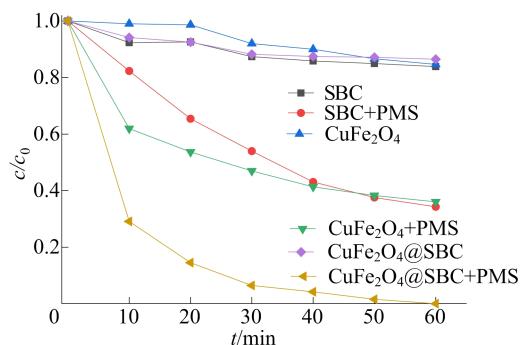
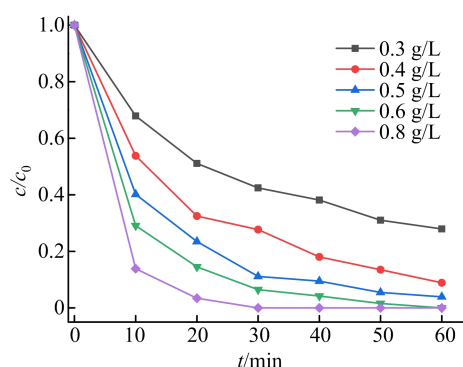


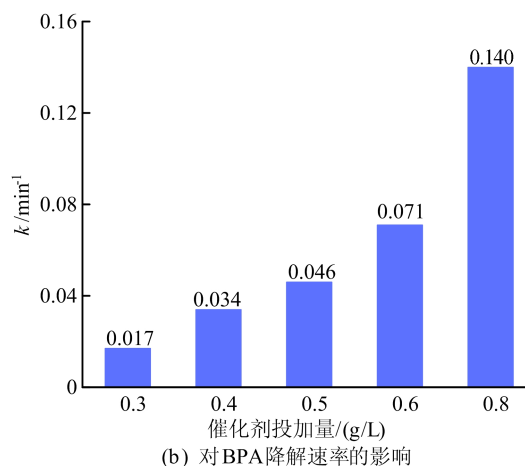
图 6 BPA 在 6 种体系中的降解曲线

2.2.3 不同反应参数对降解效果的影响

CuFe_2O_4 @SBC 投加量、PMS 浓度、反应温度和初始溶液 pH 值对于 BPA 降解效果的影响分别如图 7~图 10 所示。

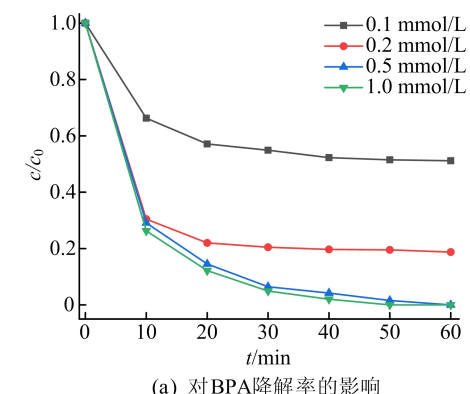


(a) 对 BPA 降解率的影响

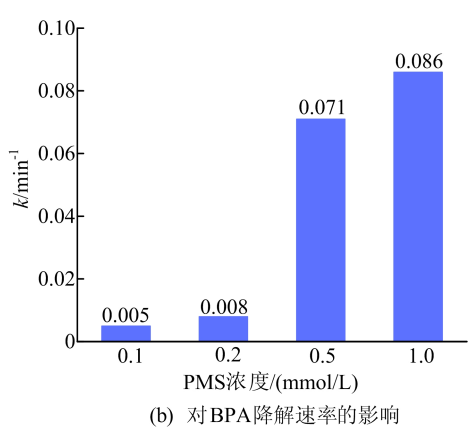


(b) 对 BPA 降解速率的影响

图 7 CuFe_2O_4 @SBC 投加量对 BPA 降解效果的影响

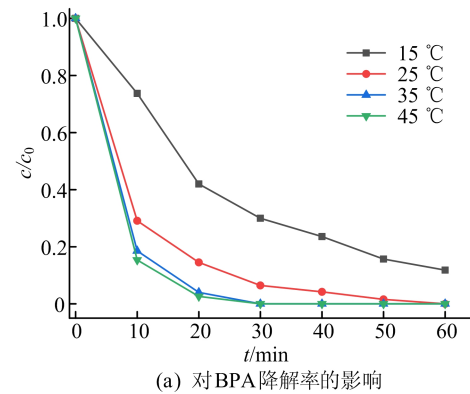


(a) 对BPA降解率的影响

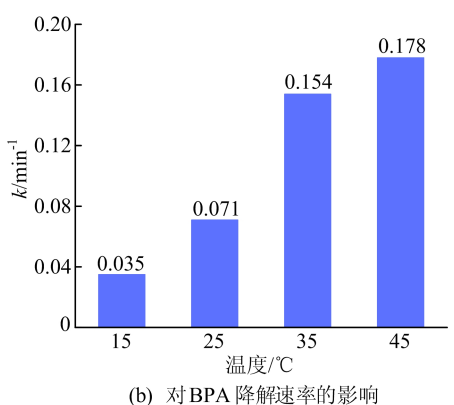


(b) 对BPA降解速率的影响

图 8 PMS 浓度对 BPA 降解效果的影响

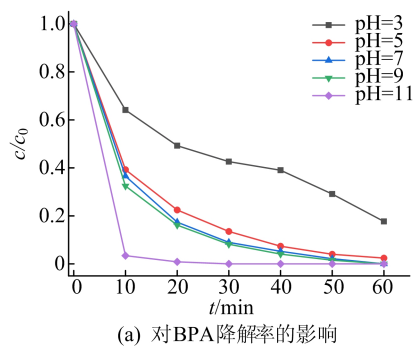


(a) 对BPA降解率的影响

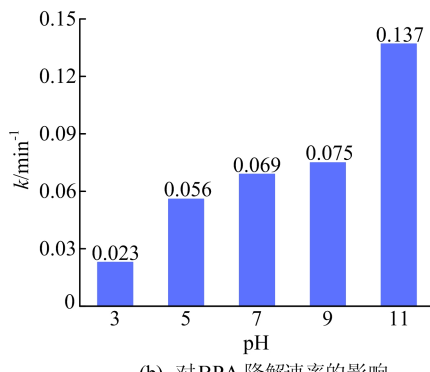


(b) 对BPA降解速率的影响

图 9 温度对 BPA 降解效果的影响



(a) 对BPA降解率的影响



(b) 对BPA降解速率的影响

图 10 pH 值对 BPA 降解效果的影响

由图 7 可知:随着 $\text{CuFe}_2\text{O}_4 @\text{SBC}$ 投加量从 0.3 g/L 增加到 0.6 g/L, BPA 降解率从 72.08% 增加到 100%;同时反应速率常数 k 也从 0.017 min^{-1} 增加到 0.071 min^{-1} ;进一步将 $\text{CuFe}_2\text{O}_4 @\text{SBC}$ 投加量提高到 0.8 g/L, 水中的 BPA 在 30 min 内被完全降解,而 k 值继续增加到 0.140 min^{-1} 。上述结果表明,随着催化剂投加量增加,PMS 活性位点增加,这有利于提高催化体系的催化效率和能力。考虑到经济成本和环境效益,在后续试验中催化剂的投加量均采用 0.6 g/L。

由图 8 可知:当催化剂投加量为 0.6 g/L, PMS 浓度分别为 0.1、0.2、0.5 mmol/L 时,BPA 的降解率分别为 48.84%、81.24%、100%,对应的 k 分别为 0.005 、 0.008 、 0.071 min^{-1} ;当 PMS 浓度进一步提高到 1.0 mmol/L 时,BPA 降解率和 k 并没有明显提高,这可能是由于 0.6 g/L 的催化剂投加量能够提供的活性位点有限。

由图 9 可知:当反应温度从 25 °C 降至 15 °C 时,60 min 内 BPA 降解率从 100% 降至 88.17%, k 从 0.071 min^{-1} 降至 0.035 min^{-1} ;当温度升高到 35、45 °C 时,BPA 降解率能够在 20 min 内达到 100%, k 值分别达到 0.156 、 0.178 min^{-1} 。上述结果表明, $\text{CuFe}_2\text{O}_4 @\text{SBC} + \text{PMS}$ 体系对 BPA 的降解率随着反应温度提高而增加。这种现象出

现的原因有 2 个:① 温度升高会给反应体系提供更多的能量,相当于添加了热活化途径来促进 PMS 的激活;② 反应温度提高会增强分子间的有效碰撞,从而增加污染物的降解率。值得注意的是,高温会带来额外能量的消耗,不利于处理系统及环境的可持续发展。

由图 10 可知:当初始 pH 值分别为 5、7、9 时,对应的 BPA 降解效率相近;当 pH=3 时, BPA 在 60 min 内降解率降低到 82.33%,降解速率最低;当 pH=11 时, BPA 降解率在 30 min 内达到 100%,降解速率最高。pH=3 时 BPA 降解速率较低可能是由于 PMS 在酸性条件下的稳定性较高^[19];并且在酸性条件下, PMS 的第二酸解离常数为 9.4,因此 H_2SO_5 取代 HSO_5^- 成为主导物质,从而抑制硫酸根自由基的产生^[20]。在碱性条件下,由于金属—OH— HSO_5^- 配合物的形成, HSO_5^- 的 S—O 键被削弱,从而促进了 HSO_5^- 的分解^[21]。此外, PMS 还能够被碱激活,产生硫酸盐自由基和羟基自由基来降解 BPA^[7]。

2.2.4 可重复利用性试验

评价一种催化剂是否能够大规模应用于实际废水处理中的一个关键因素,是其是否具有优良的重复使用性和稳定性。本文以 60 min 作为一个反应周期,对磁性生物炭 $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{SBC}$ 进行 3 个周期的催化 PMS 降解 BPA 测试,结果如图 11 所示。由图 11 可知,第 1 轮、第 2 轮和第 3 轮的 BPA 降解率分别为 100%、96%、91%。此结果表明,该催化剂在重复利用性测试中保持了良好的催化活性,在实际废水处理中具有较好的应用前景。

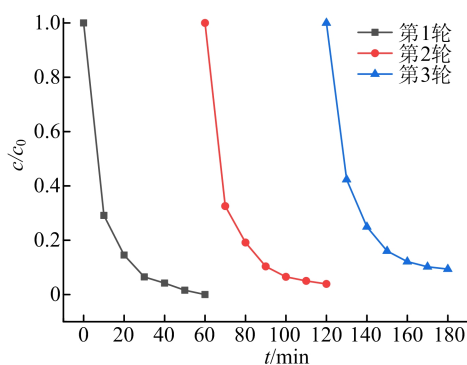


图 11 $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{SBC}$ 重复利用性试验曲线

2.2.5 自由基淬灭试验

由于 EtOH 对 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 都有较高的反应速率,经常被用于同时淬灭水中的 $\cdot\text{OH}$ 和

$\text{SO}_4^{\cdot-}$,而 TBA 经常用于单独淬灭水中的 $\cdot\text{OH}$,不淬灭 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[22]。考虑到 FFA 和 BQ 分别与 $^1\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 具有高反应速率, FFA 和 BQ 分别被用作 $^1\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的淬灭剂^[23]。4 种淬灭剂对 $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{SBC}+\text{PMS}$ 体系降解 BPA 的影响如图 12 所示。

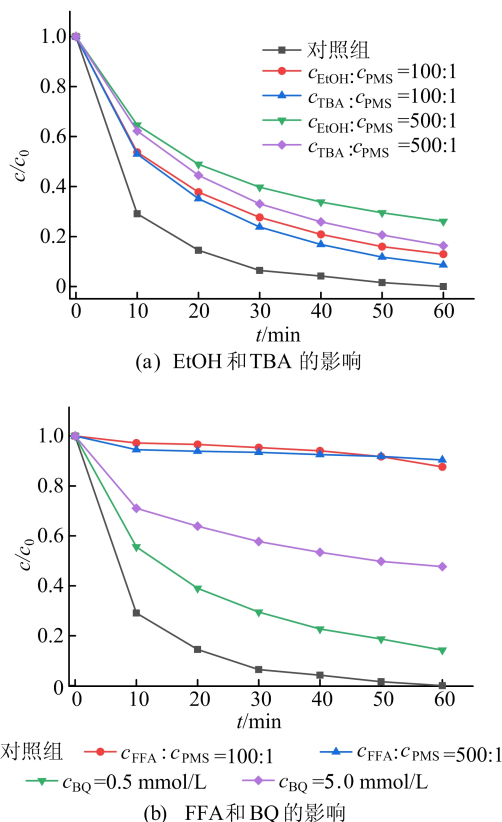


图 12 淬灭剂对 $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{SBC}+\text{PMS}$ 体系降解 BPA 的影响

由图 12 可知,当体系中存在淬灭剂时, BPA 的降解受到一定的抑制。

从图 12a 可以看出:随着反应体系中 $c_{\text{EtOH}}:c_{\text{PMS}}$ 从 100:1 增加到 500:1, EtOH 对 BPA 降解的抑制作用增强, 60 min 内 BPA 降解率从 87% 降至 74%; 当反应体系中 $c_{\text{TBA}}:c_{\text{PMS}}$ 从 100:1 增加到 500:1 时, 60 min 内 BPA 降解率从 91% 降至 84%。通过比较 EtOH 和 TBA 对 BPA 降解抑制作用的差异可以发现, 同样浓度的 EtOH 和 TBA 都能产生抑制作用, 但是前者的抑制作用大于后者, 因此可以推测 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 都对 BPA 的降解作出贡献, 但是前者的作用相对更大。此外, 当反应体系中 $c_{\text{EtOH}}:c_{\text{PMS}}$ 达到 500:1 时, BPA 的降解率仍然能在 60 min 达到 74%, 这说明 $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{SBC}+\text{PMS}$ 体系中的主导活性物种既不是 $\cdot\text{OH}$ 也不是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 还需要

进一步探究。从图 12b 可以看出:当 FFA 加入反应体系后,BPA 的降解几乎被完全抑制;而当 c_{BQ} 从 0 增加到 0.5、5.0 mmol/L 时,BPA 降解率分别降低到 86%、52%。

上述结果表明,在 $CuFe_2O_4@SBC$ 活化 PMS 降解 BPA 的体系中, 1O_2 是最大贡献者,同时, $\cdot OH$ 、 $SO_4^{\cdot -}$ 和 $O_2^{\cdot -}$ 的参与也对 BPA 的降解发挥重要作用。

3 结 论

本文以市政污泥为生物质原料,利用溶胶-凝胶燃烧法制备磁性生物炭 $CuFe_2O_4@SBC$ 复合材料,并通过 XRD 分析证明了复合材料的成功制备。通过分析 SEM 图像和 FTIR 谱图发现, $CuFe_2O_4$ 均匀地负载在 SBC 表面,并且复合材料含有丰富的含氧官能团,这有助于提高其对 PMS 的活化效果。XPS 谱图分析结果表明, $Fe(III)/Fe(II)$ 和 $Cu(II)/Cu(I)$ 氧化还原对可能在 PMS 活化中起到非常关键的作用。

通过降解试验发现,与纯 $CuFe_2O_4$ 和纯 SBC 相比, $CuFe_2O_4@SBC$ 复合材料具有更高的催化活性和稳定性,且在第 3 轮循环试验中在 60 min 内对 BPA 的降解率仍能达到 91%。降解动力学结果表明,随着 $CuFe_2O_4@SBC$ 投加量、PMS 浓度和反应温度的增加,BPA 的降解率和降解速率都有所增加。通过淬灭试验发现, 1O_2 是 $CuFe_2O_4@SBC$ 活化 PMS 降解 BPA 的主要活性物种,同时 $\cdot OH$ 、 $SO_4^{\cdot -}$ 和 $O_2^{\cdot -}$ 也参与了 BPA 的降解。此外,还发现 $CuFe_2O_4@SBC+PMS$ 体系具有较宽的 pH 值适用范围,能够在 pH 值为 3~11 范围内有效降解 BPA。因此, $CuFe_2O_4@SBC$ 复合材料在实际的废水处理中具有较好的应用前景。

[参 考 文 献]

- [1] DU J K, BAO J G, LIU Y, et al. Facile preparation of porous Mn/Fe₃O₄ cubes as peroxymonosulfate activating catalyst for effective bisphenol A degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 376: 119193.
- [2] LIU L, XU X, LI Y W, et al. One-step synthesis of “nuclear-shell” structure iron-carbon nanocomposite as a persulfate activator for bisphenol A degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122780.
- [3] TROJANOWICZ M, BOJANOWSKA-CZAJKA A, SZRED-ER T, et al. Application of ionizing radiation for removal of endocrine disruptor bisphenol A from waters and wastewaters [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 403: 126169.
- [4] KIM J R, HULING S G, KAN E. Effects of temperature on adsorption and oxidative degradation of bisphenol A in an acid-treated iron-amended granular activated carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 1260-1267.
- [5] YUKSEL S, KABAY N, YUKSEL M. Removal of bisphenol A(BPA) from water by various nanofiltration(NF) and reverse osmosis(RO) membranes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 263: 307-310.
- [6] LIN K Y A, ZHANG Z Y. Degradation of bisphenol A using peroxymonosulfate activated by one-step prepared sulfur-doped carbon nitride as a metal-free heterogeneous catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 1320-1327.
- [7] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate(PS) and peroxymonosulfate(PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1502-1517.
- [8] GUAN Y H, MA J, REN Y M, et al. Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via the formation of hydroxyl and sulfate radicals[J]. Water Research, 2013, 47: 5431-5438.
- [9] OUYANG D, CHEN Y, YAN J C, et al. Activation mechanism of peroxymonosulfate by biochar for catalytic degradation of 1,4-dioxane: important role of biochar defect structures [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 614-624.
- [10] WANG S Z, WANG J L. Activation of peroxymonosulfate by sludge-derived biochar for the degradation of triclosan in water and wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 350-358.
- [11] AL-RAWAS A D, WIDATALLAH H M, AL-OMARI I A, et al. The influence of mechanical milling and subsequent calcination on the formation of nanocrystalline $CuFe_2O_4$ [J]. AIP Conference Proceedings, 2005, 765: 277-281.
- [12] LAOKUL P, AMORNKITBAMRUNG V, SERAPHIN S, et al. Characterization and magnetic properties of nanocrystalline $CuFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ powders prepared by the Aloe vera extract solution [J]. Current Applied Physics, 2011, 11: 101-108.
- [13] MANIKANDAN A, DURKA M, ANTONY S A. A novel synthesis, structural, morphological, and opto-magnetic characterizations of magnetically separable spinel $Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) nano-catalysts [J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2014, 27: 2841-2857.
- [14] DAVAR F, SALAVATI-NIASARI M. Synthesis and characterization of spinel-type zinc aluminate nanoparticles by a modified sol-gel method using new precursor [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 2487-2492.
- [15] LIU J, REN S X, CAO J L, et al. Highly efficient removal of thallium in wastewater by $MnFe_2O_4$ -biochar composite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123311.
- [16] LAI C, HUANG F L, ZENG G M, et al. Fabrication of no-

- vel magnetic MnFe_2O_4 /bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH[J]. *Chemosphere*, 2019, 224: 910-921.
- [17] CHEN L, JIANG X, XIE R Z, et al. A novel porous bio-char-supported Fe-Mn composite as a persulfate activator for the removal of acid red 88[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250: 117232.
- [18] SUN H W, PENG X X, ZHANG S P, et al. Activation of peroxymonosulfate by nitrogen-functionalized sludge carbon for efficient degradation of organic pollutants in water [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 244-251.
- [19] QIN W X, FANG G D, WANG Y J, et al. Mechanistic understanding of polychlorinated biphenyls degradation by peroxymonosulfate activated with CuFe_2O_4 nanoparticles; key role of superoxide radicals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 526-534.
- [20] REN Y M, LIN L Q, MA J, et al. Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferrosphinel MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{and Zn}$) as heterogeneous catalysts in the water[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 165: 572-578.
- [21] ZHANG T, ZHU H B, CROUE J P. Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable CuFe_2O_4 spinel in water: efficiency, stability, and mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(6): 2784-2791.
- [22] FU H C, MA S L, ZHAO P, et al. Activation of peroxymonosulfate by graphitized hierarchical porous biochar and MnFe_2O_4 magnetic nanoarchitecture for organic pollutants degradation: structure dependence and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 157-170.
- [23] ZHAO Y, SONG M, CAO Q, et al. The superoxide radicals' production *via* persulfate activated with CuFe_2O_4 @ Biochar composites to promote the redox pairs cycling for efficient degradation of *o*-nitrochlorobenzene in soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 122887.

(责任编辑 张淑艳)

(上接第 12 页)

[参 考 文 献]

- [1] 陈楠, 刘正士, 杨岩江, 等. 一种单电机驱动外骨骼康复机械手的机构设计与运动分析[J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2019, 42(11): 1446-1454.
- [2] 毕聪. 面向手功能康复训练的软体机器人设计[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
- [3] 张捷, 李源莉, 孟铭强. 脑卒中手功能康复机器人应用研究[J]. *华东科技*, 2022(5): 108-113.
- [4] ENSLIN J M N, LANGERAK N G, FIEGGEN A G. The evolution of selective dorsal rhizotomy for the management of spasticity [J]. *Neurotherapeutics*, 2019, 16(1): 3-8.
- [5] 励莉. 中风后手功能障碍的康复治疗研究概述[J]. *中国民族民间医药*, 2018, 27(4): 45-46, 56.
- [6] 林佳丽, 贾杰. 脑卒中后感觉训练在上肢及手功能康复中的研究进展[J]. *中国康复医学杂志*, 2020, 35(4): 488-492.
- [7] SUCAR L E, ORIHUELA-ESPINA F, VELAZQUEZ R L, et al. Gesture therapy: an upper limb virtual reality-based motor rehabilitation platform [J]. *IEEE Transactions on Neural Systems and Rehabilitation Engineering*, 2014, 22(3): 634-643.
- [8] PATAR M N A A, KOMEDA T, MORI T, et al. Hand rehabilitation device system (HRDS) for therapeutic applications[C]//5th IEEE RAS/EMBS International Conference on Biomedical Robotics and Biomechanics. [S. l.]: IEEE, 2014: 381-386.
- [9] 赵昌森. 基于磁流变液的力反馈手功能康复训练系统设计[D]. 南京: 东南大学, 2017.
- [10] 何龙龙, 黄国志, 黄文浩, 等. 计算机运动反馈训练对脑卒中患者手功能康复的疗效观察[J]. *中国康复医学杂志*, 2019, 34(4): 427-432.
- [11] 房晓蕾, 杨继康, 郭阳. 面向脑卒中患者手功能康复产品设计研究[J]. *设计*, 2019, 32(22): 120-121.
- [12] 王勇, 杨岩江, 陈楠, 等. 实用型康复外骨骼机械手的机构设计与分析[J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2019, 42(4): 433-438.
- [13] 梁爽, 邹任玲. 基于镜像疗法的上肢手功能康复游戏系统设计[J]. *软件导刊*, 2018, 17(6): 116-119.

(责任编辑 胡亚敏)