



铁-氮掺杂碳复合材料活化过硫酸盐降解双酚 S

刘 震^{1,2}, 苏瑞典², 李 倩^{1,2}

(1. 山东大学深圳研究院, 广东深圳 518057;

2. 山东大学(青岛)环境科学与工程学院, 山东青岛 266200)

[摘要] 非均相铁基材料活化过硫酸盐(PS)是高级氧化工艺中高效活化过硫酸盐的重要手段,如何有效提高铁基催化剂的催化性能一直是研究重点。碳基材料因其丰富而稳定的多孔结构常被用于负载铁活性组分。以一种氨基修饰的铁基金属有机框架化合物 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 为模板,采用一步碳化法制备了铁-氮掺杂碳复合材料(Fe-CN_s),通过 X 射线衍射、扫描电镜和透射电镜等表征手段对 Fe-CN_s 的形貌特征和化学组成进行了分析,并进一步研究了 Fe-CN_s 活化过硫酸盐降解双酚 S(BPS)的性能。结果表明,在 900 °C 下制备的 Fe-CN_s-900 通过活化 PS 在 70 min 内可降解 99.3% 的 BPS,Fe-CN_s-900/PS 体系具有良好的抵抗共存阴离子和腐殖酸(HA)影响的能力。自由基捕获实验和 EPR 分析表明, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 均存在于 Fe-CN_s-900/PS 体系中,但 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 对 BPS 的降解起主要作用。

[关键词] 过硫酸盐; $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$;铁-氮掺杂碳复合材料;双酚 S

[中图分类号] X703.1;TQ426 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)11-0127-09

Degradation of bisphenol S by activated persulfate by iron-nitrogen doped carbon composites

LIU Zhen^{1,2}, SU Ruidian², LI Qian^{1,2}

(1. Shenzhen Research Institute, Shandong University, Shenzhen 518057, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Qingdao 266200, China)

Abstract: The activation of persulfate (PS) by heterogeneous iron-based materials is an important means to activate persulfate efficiently in advanced oxidation processes. How to effectively improve the catalytic performance of iron-based catalyst has always been the focus of research. Carbon-based materials are often used to support iron active components because of their rich and stable porous structures. Iron-nitrogen doped carbon composites (Fe-CN_s) were prepared by one-step carbonization using an amino-modified iron-based metal organic frame compound $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ as a template, and the morphology and chemical composition of the catalysts were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and so on. The degradation of bisphenol S (BPS) by Fe-CN_s activated persulfate (PS) was further studied. The results showed that the Fe-CN_s-900 prepared at 900 °C could degrade 99.3% BPS in 70 min by activating PS, and the Fe-CN_s-900/PS system had good resistance to the influence of coexisting anions and humic acids. The quenching experiment and EPR analysis showed that, $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ and $^1\text{O}_2$ all existed in Fe-CN_s-900/PS system, but $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $^1\text{O}_2$ played a major role in the degradation of BPS.

Key words: persulfate; $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$; iron-nitrogen doped carbon composites; bisphenol S

双酚类污染物作为内分泌干扰物(EDCs)的代表物质之一,其在微量水平即可对人类或动物的内分泌系统造成持久性危害^[1]。目前去除水体环境中

双酚类污染物的方法包括吸附法、生物降解法和化学处理法等。化学法中高级氧化工艺因其效率高、适应环境能力强等优点而被关注。过硫酸盐高级氧

[基金项目] 广东省基础与应用基础研究基金项目(2020A1515011400)

化工艺(SR-AOPs)可通过不同方式活化过二硫酸盐(PS)或过一硫酸盐(PMS)产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等活性自由基降解污染物^[2-3]。在众多活化方法中,铁基催化剂因其低毒性且其主要原料Fe的储量丰富而成为常用的PS/PMS活化剂之一^[4-5]。其中,非均相铁-氮基碳材料不仅具有丰富的铁活性位点,其多孔有序的碳结构更是为吸附过硫酸根离子($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)和污染物分子提供了场所,而丰富的氮物种显著提高了材料的催化性能和电子传导能力,这都有利于活化PS或PMS产生更多的活性自由基。刘璐等^[6]采用一步碳化法制备了具有“核-壳”结构的Fe@CNs催化剂,其独特的“核-壳”结构不仅防止了铁离子的析出,更进一步促进更多的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 吸附于材料表面,缩短了催化剂与PS之间的传质路径,将其用于活化PS降解双酚A(BPA),BPA在30 min的降解率可达96%。

金属有机框架化合物(MOFs)是一类以金属离子或金属簇为中心,通过配体有机物与中心金属的配位作用形成的周期性多孔晶体材料,具有比表面积大、金属活性位点丰富等优点,在催化领域具有广阔的应用前景^[7-8]。以铁基MOFs(Fe-MOFs)为模板热解生成的铁基-碳材料,具有多维立体碳网络包裹铁活性位点的结构,在PS/PMS活化中具有很大的优势^[9]。如将Fe-MOFs氨基化后进一步碳化,形成的材料可保留大量丰富的铁活性位点和氮物种^[10]。

本研究以 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 为模板,采用一步碳化法实现了铁、氮共掺杂的碳纳米复合材料(Fe-CNs)的制备,并通过XRD、XPS、SEM和TEM等表征手段分析了所合成材料的化学组成和形貌结构。之后以双酚S(BPS)为目标污染物,研究了催化剂投加量、PS浓度、反应温度和pH等反应体系基本条件对BPS降解的影响,通过共存阴离子影响和共存有机物影响实验考察了Fe-CNs/PS体系抵抗外界影响的能力,通过猝灭实验和EPR分析研究了Fe-CNs/PS体系降解BPS的机理,以期对双酚类污染物的高级氧化降解提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

过硫酸钾(PS)、双酚S(BPS)、2-氨基-对苯二甲酸、腐殖酸(HA),购自上海麦克林生化科技有限公司; N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、氢氧化钠、氯化钠、

碳酸氢钠、甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)、对苯醌(p -BQ)、 L -组氨酸,购自国药集团化学试剂有限公司。除甲醇为色谱纯以外,其余试剂均为分析纯,使用时未做任何处理。所有溶液均用去离子水配制。

1.2 材料制备

(1) $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 的制备。向7.5 mL DMF中加入0.675 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.225 g的2-氨基对苯二甲酸,待溶质充分溶解后,将混合溶液转入高压釜中于110 °C下反应24 h,冷却至室温后,采用DMF和甲醇分别洗涤所得固体3次,过滤后于60 °C下干燥过夜,得到的红棕色固体即为 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 。

(2)Fe-CNs的制备。在Ar气氛保护下,将得到的 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 于管式炉内进行煅烧,煅烧温度(记作 x °C)分别为500、700、900 °C,升温速率为5 °C/min,保温2 h。反应完毕待炉内材料温度降至室温后取出,得到的黑色材料即为Fe-CNs- x ($x=500, 700, 900$)。

1.3 降解实验

所有的降解实验均在250 mL锥形瓶中进行。向250 mL锥形瓶中加入质量浓度为10 mg/L的BPS溶液100 mL,之后再投加一定量Fe-CNs- x 和PS,一定pH条件下搅拌,避光反应70 min。反应过程中,在特定的反应时间间隔取出1 mL反应溶液,与1 mL甲醇溶液混合后用0.22 μm 滤膜过滤,通过高效液相色谱测定所取样品中BPS的浓度。BPS的液相色谱分析条件:波长258 nm,柱温35 °C,流动相为甲醇与0.1%乙酸溶液的混合液(体积比3:2)。在降解实验中评估了催化剂碳化温度(500、700、900 °C)、催化剂投加质量浓度(0.1~0.3 g/L)、PS浓度(1~3 mmol/L)、反应温度(25~50 °C)和pH(5~9)对BPS降解效果的影响,从而确定了基本的降解反应体系。并且通过研究共存阴离子(Cl^- 、 H_2PO_4^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})和有机物(腐殖酸,HA)对Fe-CNs-900/PS反应体系的影响,评价了Fe-CNs-900/PS体系对复杂水质的适应性。

1.4 表征手段

采用X射线衍射仪(XRD,Ultima IV)在 2θ 为10°~90°范围内扫描图像,分析了样品的晶体结构和物相组成;采用扫描电子显微镜-能谱仪(SEM,Hitachi S4800;EDS,HORIBA 7593-H)观察了样品的形貌、元素组成和分布;采用X射线衍射仪(XPS,THERMO ESCALAB XI+)分析了样品中元素的组成形态;采用电子顺磁共振(EPR)谱仪(EPR,EMXmicro-6/1/P/L,Karlsruhe,

Germany)检测了反应体系中产生的活性自由基种类。

2 结果与讨论

2.1 Fe-CN_s-*x* 的表征

2.1.1 XRD 分析

实验测试了碳化温度分别为 500、700、900 °C 时所制备的 Fe-CN_s-*x* 的 XRD, 其图谱见图 1。

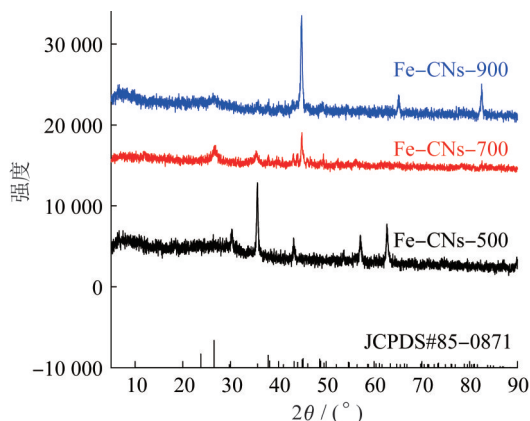


图 1 Fe-CN_s-*x* 的 XRD

Fig. 1 XRD patterns of Fe-CN_s-*x*

由图 1 可以看出, Fe-CN_s-900 和 Fe-CN_s-700 在 $2\theta=26.5^\circ$ 处存在明显衍射峰, 其对应于石墨碳的峰, 这说明较高的碳化温度促进了 Fe-CN_s 催化剂中石墨碳的产生。另 2θ 为 37.8° 、 45.1° 、 48.6° 处的衍射峰分别对应于 Fe₃C JCPDS 85-0871 标准卡片的 (112)、(103)、(202) 晶面, 随着碳化温度的升高, 位于 48.6° 处的衍射峰强度增加, 表明在 900 °C 的碳化温度下制备得到的 Fe-CN_s 催化剂中存在着更多的 Fe₃C 结构。

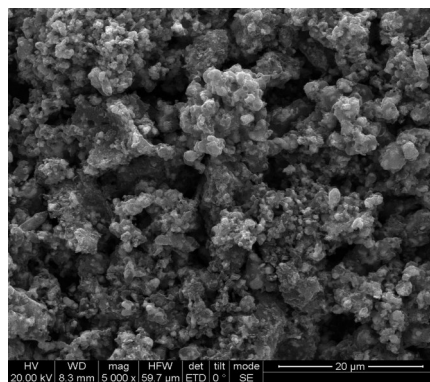
2.1.2 SEM 和 TEM 分析

以 Fe-CN_s-900 为代表, 对 Fe-CN_s-*x* 材料的 SEM 和 TEM 进行检测, 结果见图 2。

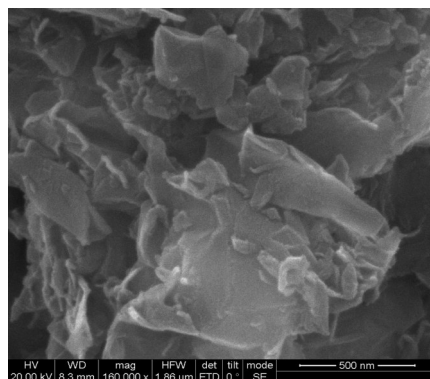
图 2(a)、2(b) 的 SEM 图表明, Fe-CN_s-900 呈现三维立体网状结构, 其内部的孔隙结构有助于对污染物的吸附; 图 2(c) 的 TEM 图像显示, Fe 纳米颗粒被多层纳米片组成的碳网络所包裹; 图 2(d) 的 TEM mapping 图像进一步证明了 Fe、N、C、O 元素在材料中分布较为均匀。

2.1.3 XPS 分析

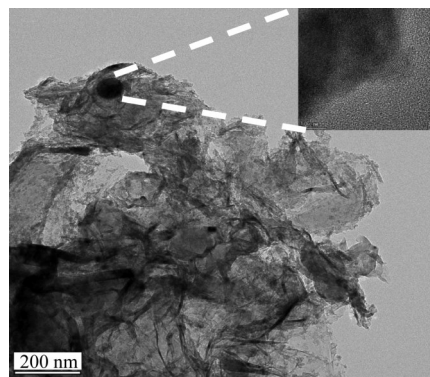
为了进一步了解所合成催化剂的表面化学组成和状态, 对 Fe-CN_s-*x* 进行了 XPS 分析, 结果见图 3。



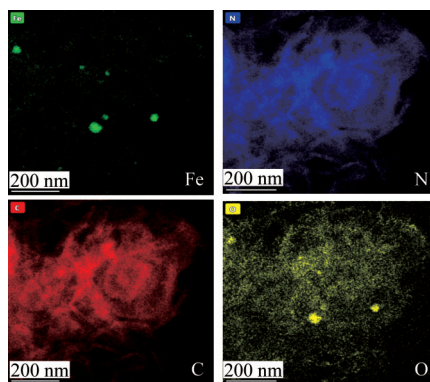
(a) SEM ($\times 5.0 \times 10^3$)



(b) SEM ($\times 1.6 \times 10^5$)



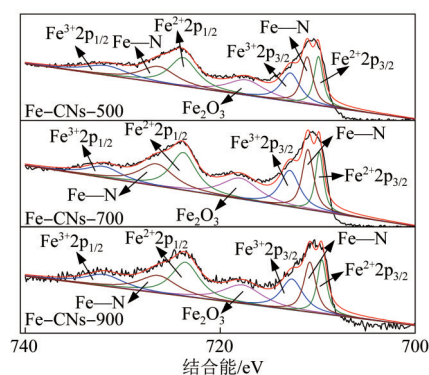
(c) TEM ($\times 4.0 \times 10^5$)



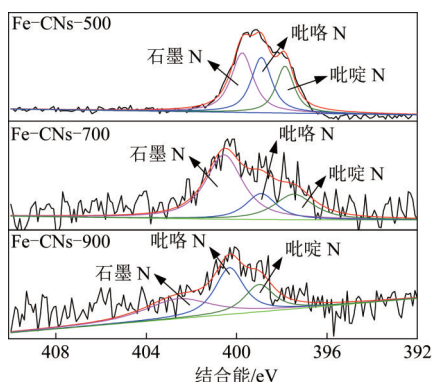
(d) TEM-mapping

图 2 Fe-CN_s-900 的 SEM 和 TEM

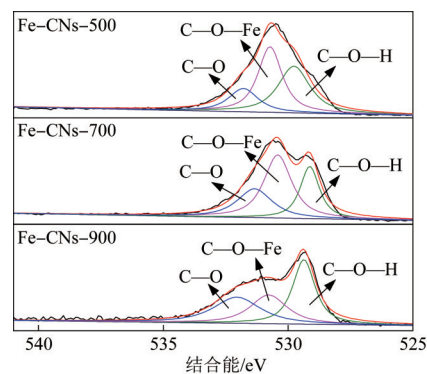
Fig. 2 SEM and TEM images of Fe-CN_s-900



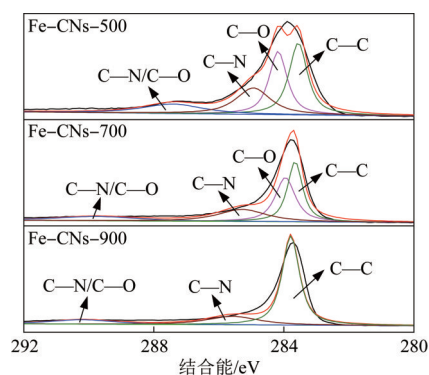
(a) Fe 2p



(b) N 1s



(c) O 1s



(d) C 1s

图3 Fe-CN-s-x的XPS图谱

Fig. 3 XPS spectrum of Fe-CN-s-x

图3(a)为3种碳化温度下合成的Fe-CN-s-x的Fe 2p图谱,图中709.9 eV和723.8 eV处的峰对应于Fe²⁺特征峰,712.8 eV和731.7 eV处的峰对应于Fe³⁺特征峰,位于711.1 eV和726.3 eV处的特征峰归因于Fe-N,而717.4 eV处的峰与Fe₂O₃特征峰相拟合^[11]。

由图3(b)所示的N 1s图谱可知,随着碳化温度的升高,Fe-CN-s-x的N 1s图谱发生了轻微偏移,但是各图谱均存在石墨N、吡咯N和吡啶N的特征峰,其中402.6 eV处的特征峰归属于Fe-CN-s-900的石墨N,400.3 eV处的特征峰归属于吡咯N,399.1 eV处的特征峰归属于吡啶N^[(12-13)]。

图3(c)中,O 1s在529.8、530.7、531.8 eV处的特征峰分别为C—O—H、C—O—Fe和C=O的结合能峰。

图3(d)中,C 1s在283.6、284.2、284.9、287.4 eV处存在特征峰,分别归因于C—C、C—O、C—N和C=N/C=O键,并且随着碳化温度的升高,C=N/C=O对应的峰出现了偏移,此外在Fe-CN-s-900图谱中出现了C—O峰消失的现象。

2.2 Fe-CN-s-x活化PS降解BPS的效果分析

实验对在不同碳化温度下制备的Fe-CN-s-x活化PS降解BPS的效果进行了研究,并采用一级动力学模型对反应进行了拟合,拟合度 R^2 均达到0.9以上,由此得到反应速率常数,结果见图4。

由图4可知,随着碳化温度的升高,Fe-CN-s的催化性能逐渐升高,反应70 min时,Fe-CN-s-900/PS体系对BPS的降解率可以达到90%,降解反应速率常数达到0.033 min⁻¹。因此,在后续研究中选用900 °C碳化所得到的催化剂进行催化降解实验。

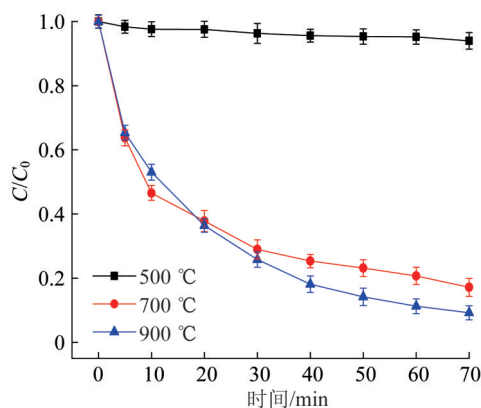
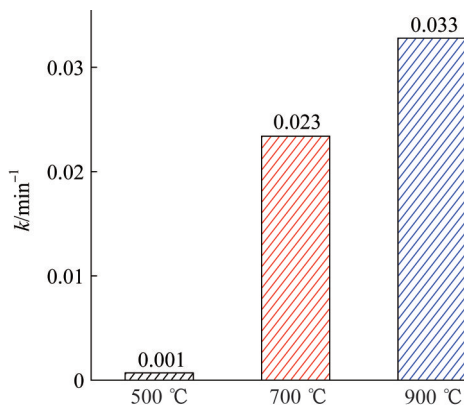
2.3 Fe-CN-s-900活化PS降解BPS的影响因素

不同的实验条件和外界因素均会对催化剂活化PS的性能造成影响,因此实验探索了不同催化剂投加量、PS浓度、反应温度、初始pH、共存阴离子和天然有机物(HA)对Fe-CN-s-900/PS体系中BPS降解的影响。

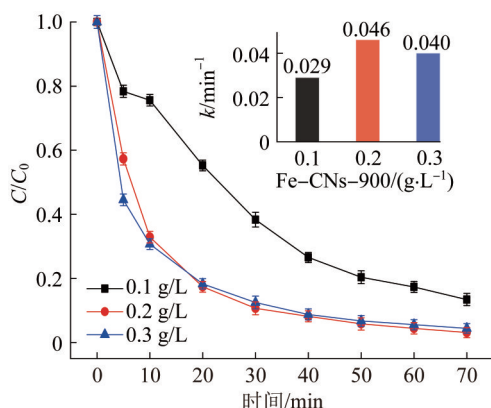
2.3.1 催化剂投加量

控制PS投加浓度为2 mmol/L,反应温度为25 °C,在不调节体系初始pH的条件下,考察了催化剂Fe-CN-s-900投加量对Fe-CN-s-900活化PS降解BPS性能的影响,结果见图5。

由图5可知,BPS的降解率随着催化剂投加量

(a) Fe-CN_s-x 活化 PS 降解 BPS 的效率

(b) 一级反应速率常数

图4 不同碳化温度下制备的 Fe-CN_s 的催化性能Fig. 4 Catalytic performance of Fe-CN_s prepared at different carbonization temperatures图5 Fe-CN_s-900 投加量对 BPS 降解的影响Fig. 5 Effects of Fe-CN_s-900 dosage on the degradation of BPS

的增加先升高再有所下降,这可能是由于催化剂的增多可以促进反应体系中更多活性氧物质的产生,并且可以为 PS 的活化提供更多的活性位点,但是当催化剂过多时,多余的催化剂会猝灭体系中产生的

活性物种,从而降低污染物的降解速率。当 Fe-CN_s-900 投加质量浓度分别为 0.1、0.2、0.3 g/L 时, BPS 在 70 min 内的降解率分别为 86.6%、96.9%、94.5%,相应的降解速率常数分别为 0.029、0.046、0.040 min⁻¹。因此,实验中 Fe-CN_s-900 的最佳投加质量浓度为 0.2 g/L。

2.3.2 PS 投加浓度

控制催化剂投加质量浓度为 0.2 g/L,反应温度为 25 °C,在不调节体系初始 pH 的条件下,考察了 PS 投加浓度对 Fe-CN_s-900 活化 PS 降解 BPS 的影响,结果见图 6。

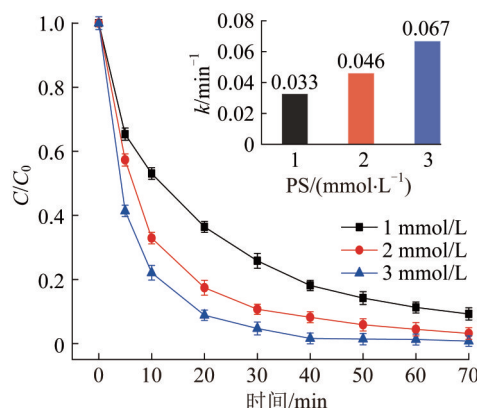


图6 PS 投加浓度对 BPS 降解的影响

Fig. 6 Effects of PS concentration on the degradation of BPS

由图 6 可知,当 PS 浓度从 1 mmol/L 增加到 3 mmol/L 时,在 70 min 内 BPS 的降解率从 90.8% 增加到了 99.3%,降解率得到了明显的增高,并且 BPS 的降解速率常数也从 0.033 min⁻¹ 增加到了 0.067 min⁻¹。这说明 PS 浓度的升高增加了降解体系中活性氧物质的浓度,提高了催化剂的利用率,增加了 BPS 的降解效率。因此,实验条件下,PS 的最佳投加浓度为 3 mmol/L。

2.3.3 反应温度

反应温度是影响 PS 活化过程的重要因素^[14],控制催化剂投加质量浓度为 0.2 g/L,PS 投加浓度为 3 mmol/L,在不调节体系初始 pH 的条件下,考察了反应温度对 Fe-CN_s-900/PS 体系降解 BPS 的影响,结果见图 7。

由图 7 可知,随着反应温度的升高,BPS 的降解速率呈现上升趋势,当反应温度由 25 °C 提高到 50 °C 时,降解速率常数从 0.067 min⁻¹ 升高到了 0.115 min⁻¹,BPS 的降解率在 30 min 内达到了 100%,而其他温度

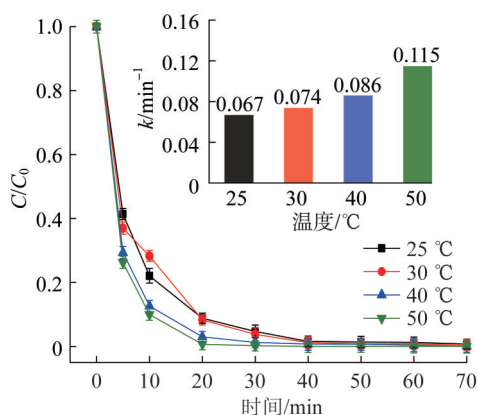


图7 反应温度对BPS降解的影响

Fig. 7 Effects of reaction temperature on the degradation of BPS

条件下, BPS也在稍后的10 min左右可被降解完全。反应温度的提高增强了过硫酸盐高级氧化体系中PS的活化, 促进了更多活性氧物质的产生, 有利于BPS的降解。但综合考虑反应的降解效率及经济性, 后续选择反应温度25 °C为实验温度。

2.3.4 初始pH

在对溶液初始pH不加调节时, 测定其值为7.6。采用0.1 mol/L的 H_2SO_4 和NaOH溶液调节溶液pH, 在催化剂投加质量浓度0.2 g/L、PS投加浓度2 mmol/L、反应温度为25 °C的条件下, 考察反应体系初始pH对BPS降解的影响, 结果见图8。

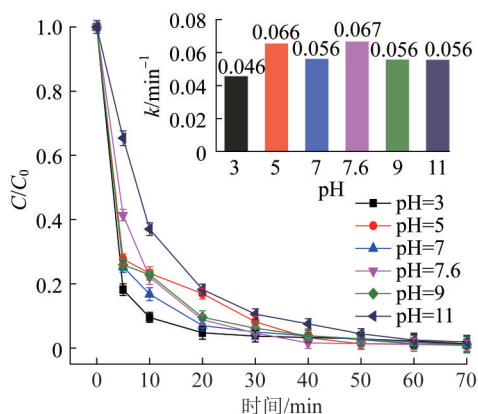


图8 初始pH对BPS降解的影响

Fig. 8 Effects of initial pH on the degradation of BPS

由图8可知, 当pH从3增加到11时, 反应70 min, BPS的降解率均保持在98%以上, 特别是当不调节pH时, BPS的降解速率常数高达 0.067 min^{-1} 。在pH=3时, BPS的降解速率最低, 降解速率常数为 0.046 min^{-1} , 这可能是由于在强酸性条件下, 催化剂表面与BPS之间的静电排斥作用加强, 抑制了Fe-

CNs-900对BPS的吸附作用, 减弱了体系对BPS的降解。总体来说, Fe-CNs-900/PS体系具有较强的pH适应能力, 在pH处于5~11范围内时都具有较好的BPS降解效果。

2.4 共存阴离子和腐殖酸的影响

2.4.1 共存阴离子的影响

在实际水体环境中存在着各种无机阴离子和天然有机物, 它们会猝灭PS活化产生的活性氧物质, 抑制污染物的降解^[15-16]。在催化剂投加质量浓度0.2 g/L、PS投加浓度2 mmol/L、反应温度25 °C的条件下, 通过向水体分别添加5 mmol/L的 Cl^- 、 H_2PO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- , 考察了共存阴离子对Fe-CNs-900/PS体系降解BPS性能的影响, 结果见图9。

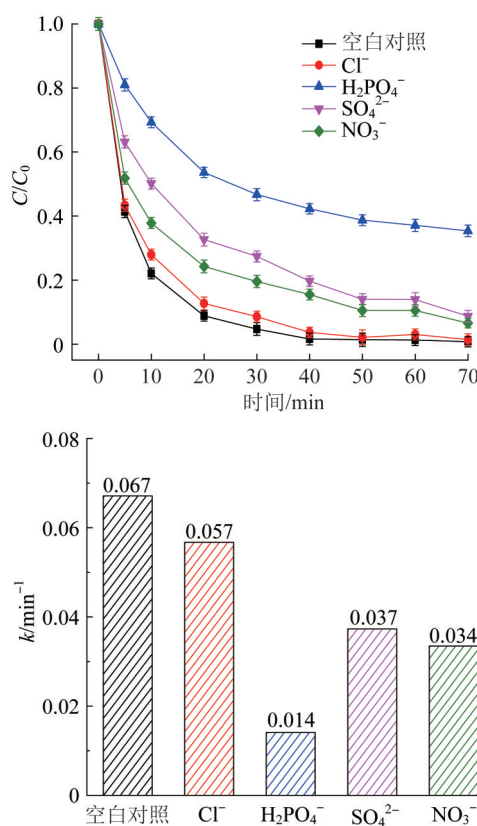


图9 不同共存阴离子对BPS降解的影响

Fig. 9 Effects of various coexisting anions on the degradation of BPS

由图9可知, 当向Fe-CNs-900/PS体系中加入 Cl^- 时, 体系对BPS的降解被轻微抑制, 降解速率常数下降到了 0.057 min^{-1} , 但BPS的降解率仍保持在98%以上, 这是因为 Cl^- 可以猝灭反应过程中产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等活性氧物质, 进而抑制BPS的降解, 但

同时 Cl^- 的引入又会促进富电子有机物(如 BPS)的降解^[17], 因此 Cl^- 对 BPS 的降解抑制作用微弱; SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等阴离子能够猝灭反应中产生的活性自由基, 使得 BPS 的降解率分别下降到 91.3% 和 93.4%; 而对 H_2PO_4^- 来讲, 其不仅能够猝灭体系中的自由基, 还因其与催化剂中铁位点之间具有强络合作用, 阻碍了 PS 的活化, 导致 Fe-CN_s-900/PS/ H_2PO_4^- 体系中 BPS 的降解率下降到 64.6%^[18-19]。总体来说, 阴离子的存在会影响 Fe-CN_s-900/PS 体系对 BPS 的降解, 但其影响有限, 体系具有较强的阴离子适应能力。

2.4.2 腐殖酸的影响

腐殖酸不仅可以与 PS 活化产生的自由基反应, 而且能够阻碍催化剂表面活性位点与污染物的接触, 从而影响污染物的降解。在催化剂投加质量浓度 0.2 g/L、PS 投加浓度 2 mmol/L、反应温度 25 °C 的条件下, 腐殖酸对 Fe-CN_s-900/PS 体系降解 BPS 性能的影响见图 10。

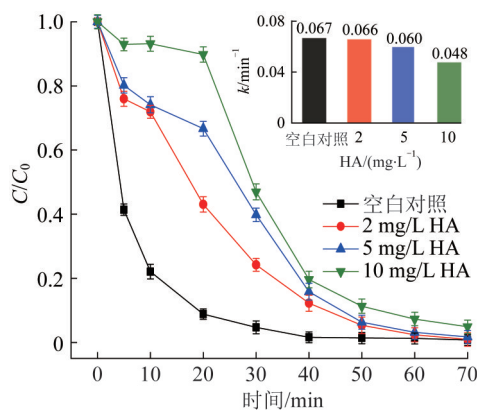


图 10 腐殖酸对 BPS 降解的影响

Fig. 10 Effects of HA on the degradation of BPS

由图 10 可知, 当 HA 质量浓度分别为 2、5、10 mg/L 时, 反应 70 min 后 BPS 的降解率分别为 99.1%、98.3%、95.1%, 降解速率常数分别为 0.066、0.060、0.048 min^{-1} 。这说明虽然 HA 可以与活性氧物质反应, 但是 Fe-CN_s-900/PS 体系中剩余的活性氧物质足以继续降解 BPS, 因此, Fe-CN_s-900/PS 体系具有较强的 HA 适应能力。

3 反应机理分析

为了进一步分析 Fe-CN_s-900 活化 PS 的机理, 采用活性氧物质猝灭实验对反应过程中产生的自由基和非自由基活性物质进行研究。实验采用甲醇(MeOH)、

叔丁醇(TBA)、L-组氨酸(L-histidine)和对苯醌(*p*-BQ)分别作为硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、单线态氧($^1\text{O}_2$)和超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)的猝灭剂^[20-21], 猝灭实验结果见图 11。

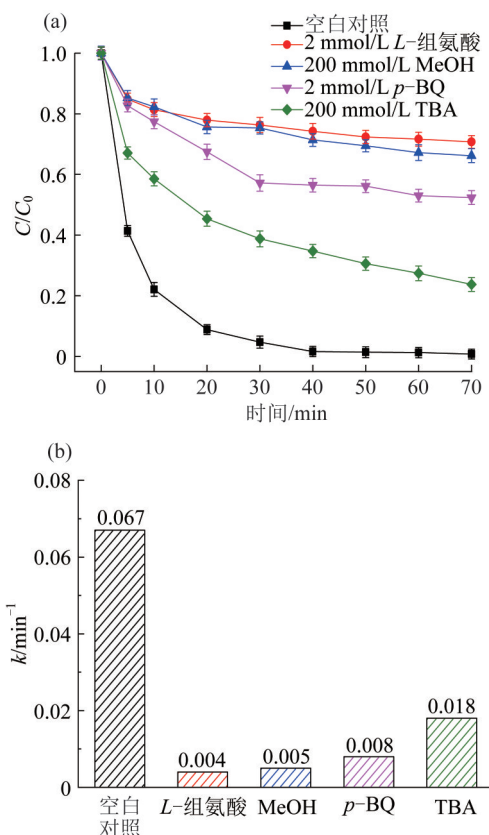


图 11 猝灭剂对 BPS 降解的影响

Fig. 11 Effects of quencher on the degradation of BPS

如图 11 所示, 当向 Fe-CN_s-900/PS 体系中加入微量的 L-组氨酸时, BPS 的降解率下降到了 29.3%, 降解速率常数下降到了 0.004 min^{-1} , 这表明 Fe-CN_s-900 活化 PS 产生了 $^1\text{O}_2$, 并且 $^1\text{O}_2$ 在 BPS 降解过程中起主导作用。当加入过量的 MeOH 和 TBA 时, BPS 的降解率分别下降到了 33.8% 和 76.3%, 降解速率常数分别为 0.005、0.018 min^{-1} , 这说明相对于 $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在降解 BPS 时起到了主要作用。此外, 微量 *p*-BQ 的投加使得 BPS 的降解率下降到了 47.6%, 降解速率常数为 0.008 min^{-1} 。因此, Fe-CN_s-900/PS 体系中 BPS 的降解过程是由自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$)和非自由基($^1\text{O}_2$)共同作用完成的, 其中 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 起主要作用, $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 起协同作用。

为了进一步验证 Fe-CN_s-900/PS 体系中的活性氧物质, 采用 EPR 光谱对反应过程中产生的自由基

进行了分析,结果见图12。

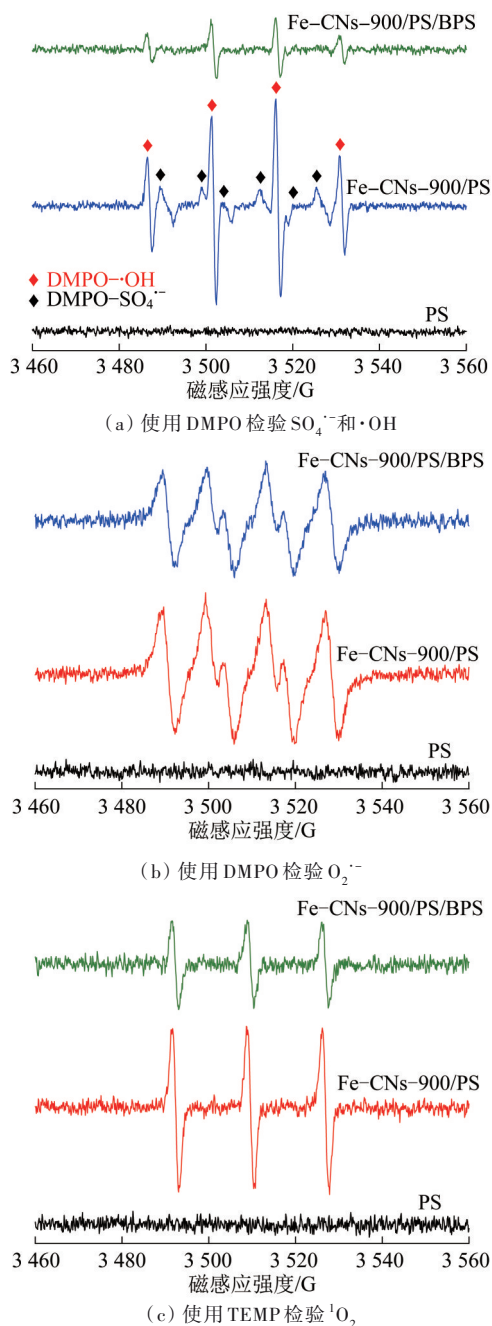


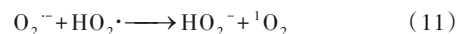
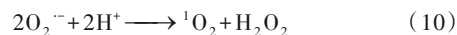
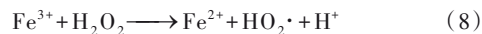
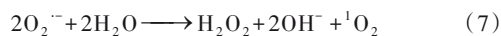
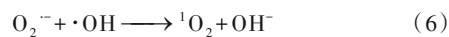
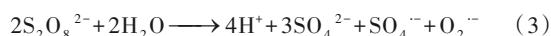
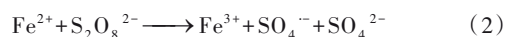
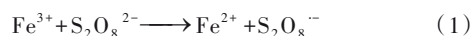
图12 Fe-CN900/PS体系中自由基的EPR

Fig. 12 EPR spectra of free radical in the Fe-CN900/PS system

从图12(a)中可以明显观察到 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的特征信号,而BPS的加入使自由基信号减弱,特别是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的信号大幅降低,这证明了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在BPS降解过程中起主导作用。由图12(b)、图12(c)可知,当分别使用DMPO和TEMP作为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的捕获剂时,在反应体系中检测到了明显的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的特征信

号,并且相对于 $\text{O}_2^{\cdot-}$,当向体系中加入BPS时, $^1\text{O}_2$ 的信号减弱更加明显,这说明 $^1\text{O}_2$ 同样主导了BPS的降解过程。因此,通过自由基捕获实验和EPR分析可知,Fe-CN900/PS体系中BPS的降解有赖于自由基和非自由基的协同降解作用。

根据以上分析可知,PS活化伴随着金属氧化还原和活性自由基的产生过程。Fe-CN900中的Fe(II)和Fe(III)通过电子传递过程活化PS产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [式(1)、式(2)]。产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以与 H_2O 反应生成 $\cdot\text{OH}$,并且 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 也可与 H_2O 反应产生 $\text{O}_2^{\cdot-}$ [式(3)~式(5)]。 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 通过与 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O 等物质进行多种反应产生 $^1\text{O}_2$ [式(6)~式(11)]。



4 结论

采用一步碳化法成功地制备了铁-氮掺杂碳复合催化剂(Fe-CN900),将其用于高效活化PS降解BPS,并以10 mg/L的BPS溶液为处理对象,考察了各实验因素对Fe-CN900/PS体系降解BPS的影响。综合考虑反应效率及经济性,得到反应最佳条件为:PS投加浓度3 mmol/L、Fe-CN900投加质量浓度0.2 g/L、反应温度25℃、不调节体系初始pH。在此最佳条件下,Fe-CN900/PS体系在70 min内可降解99.3%的BPS。Fe-CN900/PS反应体系具有较大的pH适应范围,而且能够克服外界共存阴离子和天然有机物的影响。反应机理分析表明,BPS在Fe-CN900/PS体系中的降解是通过自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$)和非自由基($^1\text{O}_2$)的协同氧化作用完成的。

参考文献

- [1] ROARK M C. Endocrine disruptors and marine systems: Science

- Direct[J]. Encyclopedia of the World's Biomes, 2020: 188-194.
- [2] 黄智辉, 纪志永, 陈希, 等. 过硫酸盐高级氧化降解水体中有机污染物研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(5): 2461-2470.
HUANG Zhihui, JI Zhiyong, CHEN Xi, et al. Degradation of organic pollutants in water by persulfate advanced oxidation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(5): 2461-2470.
- [3] GAO Jie, HAN Dongqiang, XU Yun, et al. Persulfate activation by sulfide-modified nanoscale iron supported by biochar (S-nZVI/BC) for degradation of ciprofloxacin[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 235: 116202.
- [4] 金晓英, 李任超, 陈祖亮. 纳米零价铁活化过硫酸钠降解 2,4-二氯苯酚[J]. 环境化学, 2014, 33(5): 812-818.
JIN Xiaoying, LI Renchao, CHEN Zuliang. Degradation of 2,4-dichlorophenol by the interaction of nanoscale zero-valent iron with persulfate[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(5): 812-818.
- [5] XUE Xiaofei, HANNA K, ABDELMOULA M, et al. Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: Kinetic experiments and spectroscopic investigations[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 89(3/4): 432-440.
- [6] LIU Lu, XU Xing, LI Yanwei, 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.
- [7] ZHAN Guowu, ZENG Huachun. Alternative synthetic approaches for metal-organic frameworks: Transformation from solid matters[J]. Chemical Communications, 2016, 53(1): 72-81.
- [8] 田玉雪, 许佩瑶, 汪黎东, 等. 金属有机框架化合物应用于催化反应研究进展[J]. 应用化工, 2018, 47(4): 810-812.
TIAN Yuxue, XU Peiyao, WANG Lidong, et al. Application of metal organic framework in catalytic reaction[J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(4): 810-812.
- [9] LIN K, HSU F K. Magnetic iron/carbon nanorods derived from a metal organic framework as an efficient heterogeneous catalyst for the chemical oxidation process in water[J]. RSC Advances, 2015, 5: 50790-50800.
- [10] ZHANG Mengwei, LIN K Y A, HUANG C F, et al. Enhanced degradation of toxic azo dye, amaranth, in water using Oxone catalyzed by MIL-101-NH₂ under visible light irradiation[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 227: 115632.
- [11] PU Mengjie, WAN Jinqian, ZHANG Fengzhen, et al. Insight into degradation mechanism of sulfamethoxazole by metal-organic framework derived novel magnetic Fe@C composite activated persulfate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 414: 125598.
- [12] SUN Yong, WANG Yajing, MA Huijun, et al. Fe₃C nanocrystals encapsulated in N-doped carbon nanofibers as high-efficient microwave absorbers with superior oxidation/corrosion resistance[J]. Carbon, 2021, 178: 515-527.
- [13] YANG Limeng, CHEN Wendou, SHENG Cuihong, et al. Fe/N-codoped carbocatalysts loaded on carbon cloth (CC) for activating peroxymonosulfate (PMS) to degrade methyl orange dyes[J]. Applied Surface Science, 2021, 549: 149300.
- [14] YANG Shiyang, WANG Ping, YANG Xin, et al. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1/2/3): 552-558.
- [15] MA Wenjie, WANG Na, DU Yunchen, et al. One-step synthesis of novel Fe₃C@nitrogen-doped carbon nanotubes/graphene nanosheets for catalytic degradation of Bisphenol A in the presence of peroxymonosulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 1022-1031.
- [16] NIE Minghua, DENG Yawen, NIE Shuhua, et al. Simultaneous removal of bisphenol A and phosphate from water by peroxymonosulfate combined with calcium hydroxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 369: 35-45.
- [17] DU Weiyan, ZHANG Qingzhu, SHANG Yanan, et al. Sulfate saturated biosorbent-derived Co-S@NC nanoarchitecture as an efficient catalyst for peroxymonosulfate activation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 262: 118302.
- [18] DUAN Pijun, LIU Xinning, LIU Binhua, et al. Effect of phosphate on peroxymonosulfate activation: Accelerating generation of sulfate radical and underlying mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 298: 120532.
- [19] HUANG Guixiang, WANG Chuya, YANG Chuanwang, et al. Degradation of bisphenol A by peroxymonosulfate catalytically activated with Mn_{1.8}Fe_{1.2}O₄ nanospheres: Synergism between Mn and Fe[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(21): 12611-12618.
- [20] MA Jie, YANG Yongqi, JIANG X, et al. Impacts of inorganic anions and natural organic matter on thermally activated persulfate oxidation of BTEX in water[J]. Chemosphere, 2018, 190: 296-306.
- [21] YANG Lei, BAI Xue, SHI Juan, et al. Quasi-full-visible-light absorption by D35-TiO₂/g-C₃N₄ for synergistic persulfate activation towards efficient photodegradation of micropollutants[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 256: 117759.
- 【作者简介】 刘震(1995—), 博士。E-mail: 2567058284@qq.com。
李倩, 教授。E-mail: qianli@sdu.edu.cn。
- 【收稿日期】 2022-08-09(修改稿)