

# 油菜籽衍生的生物炭负载 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 活化过氧单硫酸盐降解双酚A

王鹏飞

华北电力大学环境科学与工程学院, 北京

收稿日期: 2024年3月14日; 录用日期: 2024年4月19日; 发布日期: 2024年4月28日

## 摘要

本文采用油菜籽作为炭源, 铁酸钴作为负载物合成了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@NC$ 复合催化剂。该催化剂作为过氧单硫酸盐(PMS)的活化剂降解双酚A (BPA)。利用了SEM、XRD、XPS和FT-IR研究了所制催化剂的理化性质。通过不同催化剂体系、不同催化剂投加量, 不同PMS投加量和溶液pH等因素验证了催化剂活化PMS降解BPA的能力。结果表明: 当催化剂和PMS投加量均为0.2 g/L时90 min降解了95.87%的20 mg/L BPA, 在弱碱性情况下反应加速, 90 min降解100% 20 mg/L BPA。活性物质猝灭实验证实了, 自由基途径和非自由基途径对降解BPA均发挥作用, 且对于降解BPA的贡献 $^1\text{O}_2 > \text{O}_2^- > \text{SO}_4^- > \cdot\text{OH}$ 。

## 关键词

生物炭, 铁酸钴, 过氧单硫酸盐, 双酚A, 硫酸根自由基

# Degradation of Bisphenol A by Rapeseed-Derived Biochar Loaded with $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Activated Peroxymonosulfate

Pengfei Wang

College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing

Received: Mar. 14<sup>th</sup>, 2024; accepted: Apr. 19<sup>th</sup>, 2024; published: Apr. 28<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

In this paper,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@NC$  composite catalyst was synthesized using rapeseed as a carbon source and cobalt ferrate as a loader. The catalyst was used as an activator for the degradation of bis-

phenol A (BPA) by peroxomonosulfate (PMS). SEM, XRD, XPS, and FT-IR were utilized to investigate the physicochemical properties of the fabricated catalysts. The ability of the catalysts to activate PMS to degrade BPA was verified by different catalyst systems, different catalyst dosages, different PMS dosages and solution pH. The results showed that 95.87% of 20 mg/L BPA was degraded in 90 min when both the catalyst and PMS dosage were 0.2 g/L, and the reaction was accelerated in weak alkaline condition, and 100% of 20 mg/L BPA was degraded in 90 min. The active substance burst experiment confirms that both the free radical pathway and the non-radical pathway played a role in the degradation of BPA, and that the contribution of the free radical pathway to BPA degradation was as follows  $^1\text{O}_2 > \text{O}_2^- > \text{SO}_4^{\cdot-} > \cdot\text{OH}$ .

## Keywords

Biochar, Cobalt Ferrate, Peroxymonosulfate, Bisphenol A, Sulfate Radicals

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

双酚 A (BPA) 是一种内分泌干扰物, 其存在水环境中严重影响了人们的健康[1]。已经有证据表明 BPA 作为生殖毒物会造成内分泌失调, 影响胎儿期发育和儿童健康, 易造成乳腺癌和前列腺癌的发病风险[2]。因此降解水中的 BPA 成为了迫切的需求。高级氧化技术(APOs)有着更好的环境适应性和氧化能力成为了传统降解方式的替代品[3]。基于硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )的 APOs 技术有着比羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )更高的氧化还原电位(2.5~3.1 V), 对于降解过程具有更好的促进作用[4]。因此, 合理开发催化剂来活化 PMS 高效降解 BPA 成为了关注的话题。

尖晶石铁氧体材料( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , 其中 M 一般为过渡金属二价离子), 具有灵活可变价态, 高催化活性等特点被人们广泛关注[5]。同时, 尖晶石铁氧体在广泛的 pH 范围内和较复杂水环境中对过氧单硫酸盐(PMS)都具有较强的催化活性增强了催化剂的适用范围[6]。值得注意的是,  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  具有一定的磁性使得在分离循环利用过程中更为方便[7]。然而在实际应用中,  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  由于其较高的表面能导致了晶体颗粒的团聚从而降低了催化活性[8]。因此, 如何增加更为分散的  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  活性位点来促进催化过程是急需解决的问题。

由于生物炭材料(BC)的廉价、稳定、导电性优异和丰富的表面官能团经常作为金属负载物的载体被广泛利用。其发达的孔隙结构可以富集周围环境的污染物促进反应的进行[9]。同时, 不同于一般炭材料需要额外引进杂原子, 其本身含有的氮原子在厌氧煅烧后修饰了炭原子从而进一步提高了催化剂的催化性能[10]。因此, 使用生物炭材料作为  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  的载体不仅可以减少晶体的团聚, 而且可以增加更多的活性位点进一步增强降解反应的发生。

本文采用富含氮元素的油菜籽作为炭源通过水热法制备了  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@NC$  复合催化剂, 通过活化 PMS 降解 BPA。本文主要研究了: 1) 通过厌氧煅烧制备的生物炭材料为  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  提供了一种廉价稳定的载体; 2) NC 和  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@NC$  材料的理化性质; 3) 在不同降解体系、不同催化剂投加量, 不同 PMS 投加量和溶液 pH 的降解性能判断出了催化剂和 PMS 的最优投加量; 4) 猝灭实验验证了催化剂活化 PMS 降解 BPA 过程活性物质的主要类别, 提出了可能的反应降解机理。

## 2. 实验部分

### 2.1. 主要药品与仪器

双酚 A (BPA)、九水硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、六水硝酸钴( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、过氧单硫酸盐(PMS)、盐酸(HCl)、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、硝酸( $\text{HNO}_3$ )、氢氧化钠(NaOH)、甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)、对苯酚(p-BQ)、糠醇(FFA), 以上均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。

恒温磁力搅拌器(SH-4, 宁波群安实验仪器有限公司), pH 仪(PHS, 上海仪电科学仪器股份有限公司), 管式炉(OTF-1200X, 合肥科晶有限公司), 电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9030A, 上海精宏实验设备有限公司), 电子分析天平(MH104/02, 梅特勒-托利多仪器有限公司), 高效液相色谱(LC-100, 上海伍丰科学仪器有限公司)。

### 2.2. 催化剂的制备

#### 2.2.1. NC 的制备

将购买的油菜籽用超纯水清洗干净在超纯水中浸泡 6 小时后取出搅碎去皮, 随后在 80°C 干燥箱下干燥 6 小时。将干燥的油菜籽放入坩埚在管式炉中在氮气氛围下以 5°C/min 升温到 700°C 保持 2 小时冷却后取出。用 1 mol/L HCl 清洗去除杂质后用 0.5 mol/L NaOH 和超纯水清洗使 pH 恢复中性。80°C 干燥后制得的氮共掺杂的生物炭命名为 NC。

#### 2.2.2. $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @NC 的制备

以 NC 为载体制备  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @NC 复合材料。在含有 50 mL 去离子水的烧杯中加入 500 mg NC、6.89 g 九水硝酸铁, 2.32 g 六水硝酸钴(摩尔比为 2:1)和 NaOH 调节 pH 均匀搅拌 1 小时。将搅拌均匀的混合物放入 50 mL 高压釜中 180°C 下加热 24 小时。冷却后洗涤离心。在 80°C 下干燥 8 小时, 取出得到  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @NC 材料。铁和钴不同摩尔比(2:1、1:1、1:2)分别命名为  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @NC 2:1、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @NC 1:1、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @NC 1:2。

### 2.3. 催化剂的表征

使用扫描电镜(SEM, Quanta 250FEG)观察所制备催化剂的微观形貌;使用 X 射线衍射仪(XRD, Ultima IV)扫描速度为 2°/min, 扫描角度为 10~80°分析样品的晶型和组成;使用 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALABX+)分析催化剂的成分组成;使用傅里叶红外光谱仪(FTIR, Bruker tensor II)研究了催化剂的表面官能团。

### 2.4. 催化剂性能测试

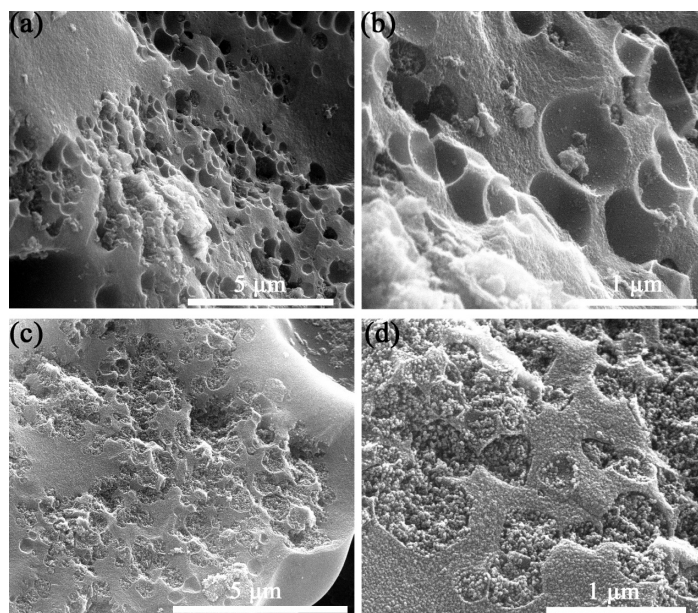
使用合成的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @NC 复合催化剂降解 BPA 来验证其催化效果(文中若无特殊说明复合催化剂均为  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @NC 2:1)。首先, 在烧杯中加入 50 mL 含有 20 mg/L 的 BPA 溶液, 加入 10 mg  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @NC 催化剂以及 10 mg PMS。在 pH 实验中采用 0.5 mol/L 的  $\text{HNO}_3$  和 0.5 mol 的 NaOH 来调节到想要的 pH 值。然后, 取 1 mL 的反应溶液经过 0.45  $\mu\text{m}$  的聚醚砜滤膜过滤去除溶液中的杂质加入到装有 0.5 mL 的甲醇溶液的进样瓶中。最后, 送入到高效液相色谱仪(HPLC, LC-100, WUFENG, Shanghai, China)中在 280 nm 波长下检测。流动相为 7:3 的甲醇:水, 恒温柱为 30°C, 流速为 1 mL/min。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 催化剂的微观结构

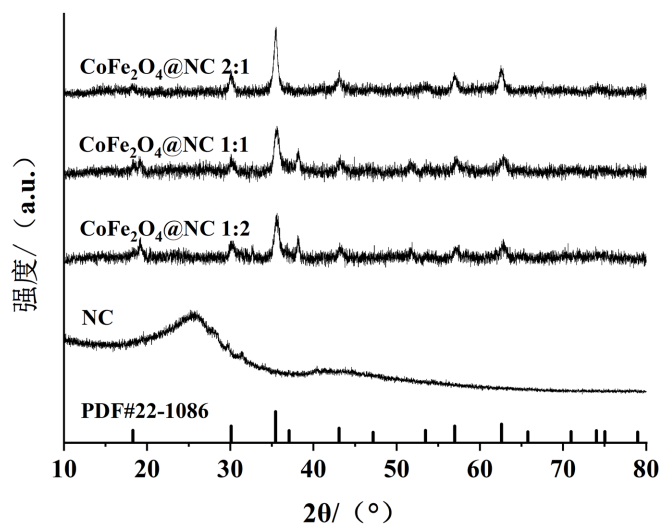
通过 SEM 对制备的 NC 和  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @NC 复合材料进行形貌分析由图 1 所示。由图 1(a, b)可以观察到

NC 呈多孔碗状形貌，更多的孔隙可以为负载物提供更多的附着点位，也为降解 BPA 提供更多的活性位点。图 1(c, d) 可以观察到  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @NC 复合材料表面粗糙且被  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  颗粒物覆盖，部分孔洞内分散了很多  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  颗粒，部分  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  附着在多孔炭表面分散较为均匀，没有明显的块状团聚。分散的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  可以增加与目标降解污染物的接触面积进而提高反应的效率。



**Figure 1.** SEM images of the prepared catalysts NC and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @NC  
**图 1.** 所制备催化剂 NC 和  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @NC 的 SEM 图

### 3.2. 催化剂的 XRD 分析



**Figure 2.** XRD plots of different catalysts prepared  
**图 2.** 所制备的不同催化剂的 XRD 图

为了研究 NC 和  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ @NC 复合催化剂的晶体结构，我们使用 XRD 对一系列催化剂进行了表征，如图 2 所示。催化剂 NC 在  $25^\circ$  处有特征峰对应了石墨非晶炭结构(JCPDS 41-1487)的典型(002)平面[11]，

表明了炭材料的成功合成。CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NC 复合催化剂在 19.16°、30.12°、35.53°、43.15°、53.42°、56.97° 和 62.69° 处有 7 个特征峰, 分别与(111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 22-1086) 晶面高度匹配[12]。表明了 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 成功负载到炭材料表面。

### 3.3. 催化剂的元素分析

为了研究 NC 和 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NC 复合催化剂表面组成成分, 使用 XPS 对催化剂进行了分析如图 3 所示。如图 3 所示 NC 中所含 C、O、N 元素都被检测到, 元素含量分别为 69.46%、21.88%、8.66%, 证实了 NC 材料的成功合成。以 NC 作为载体制备的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NC 复合催化剂中 C、N、O、Fe、Co 元素均被检测到, 元素含量分别为 10.79%、1.26%、19.73%、46.67%、21.55%, 表明了复合材料 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NC 的成功合成且结果与 XRD 一致。其中, C 和 N 元素含量比例降低可能是因为加入了 Fe 和 Co 对复合催化剂元素含量整体产生了影响。

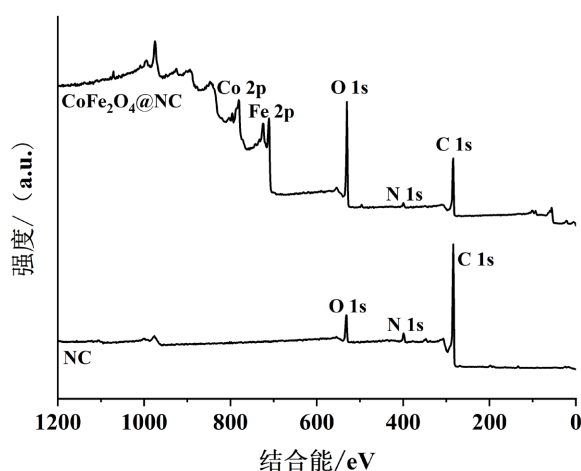


Figure 3. XPS spectra of catalyst NC and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NC  
图 3. 催化剂 NC 和 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NC 的 XPS 谱图

### 3.4. 傅里叶红外检测

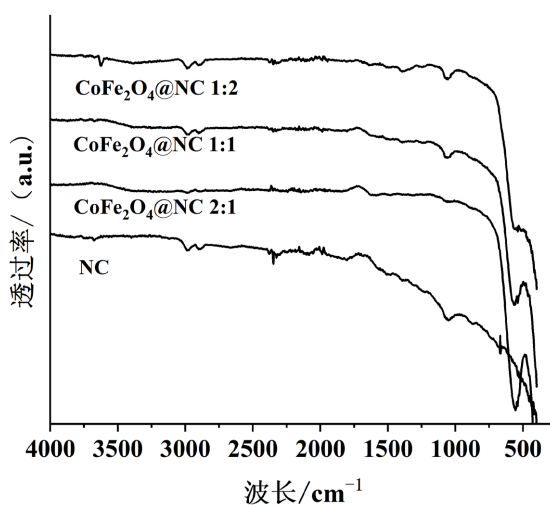


Figure 4. FTIR graph of the prepared material  
图 4. 所制备材料的 FTIR 图

使用了 FTIR 来测试所制备材料的表面官能团如图 4 所示。材料在  $2970\text{ cm}^{-1}$  和  $2880\text{ cm}^{-1}$  处的峰为  $\text{-CH-}$  键引起的拉伸震动[13]。材料在  $1050\text{ cm}^{-1}$  处的峰为羧基中的  $\text{C-O}$  键的拉伸震动[14]。值得注意的是单纯的炭材料并没有  $556\text{ cm}^{-1}$  处的红外峰。在  $556\text{ cm}^{-1}$  处的峰为  $\text{Fe-O}$  峰[15]且随着负载铁酸钴量的增多峰面积增大。以上结果表明了生物炭材料具有丰富的表面官能团且铁酸钴成功负载到生物炭表面上成功合成了  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NC}$  复合催化剂。

### 3.5. 催化剂性能分析

为了研究合成的复合催化剂性能,我们进行了一系列实验来验证催化剂和 PMS 的最佳投加量和催化剂和 PMS 体系在复杂的水体环境中的适应能力。制备的一系列催化剂对 BPA 吸附效果不明显,且对反应影响可以忽略。若没有特殊说明,反应条件均为:  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NC}$  2:1 = 0.2 g/L, PMS = 0.2 g/L,  $\rho(\text{BPA}) = 20\text{ mg/L}$ , T 为室温, pH 为初始溶液(pH = 7)。

#### 3.5.1. 不同体系下 BPA 降解效果

如图 5 所示,当体系中只有 PMS 时,BPA 的降解几乎不会发生,说明了单纯的 PMS 不是降解 BPA 的原因,当体系中加入催化剂后反应迅速发生,BPA 发生了降解。加入 NC 和 PMS 体系尽管 BPA 浓度有所下降但整体降解效果不明显,90 min 时 BPA 仅降解 11.32%。当体系中同时加入  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NC}$  和 PMS 后反应迅速发生,90 min 后 BPA 降解率达到了 95.87%是 NC 和 PMS 体系的 8.47 倍,说明炭材料仅作为载体,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  为反应的主要物质。

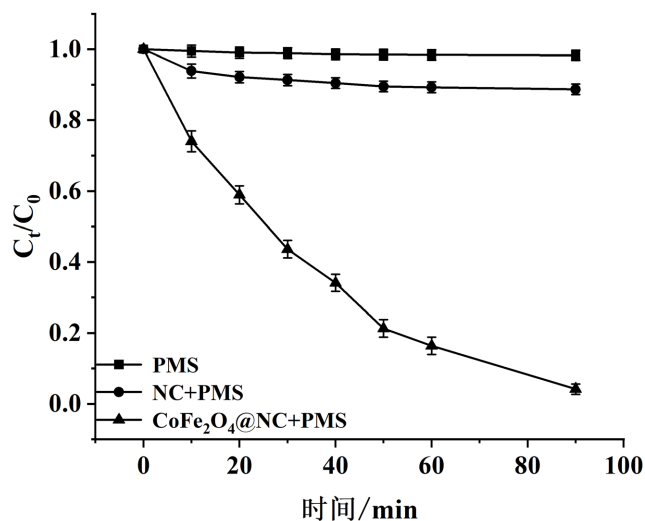
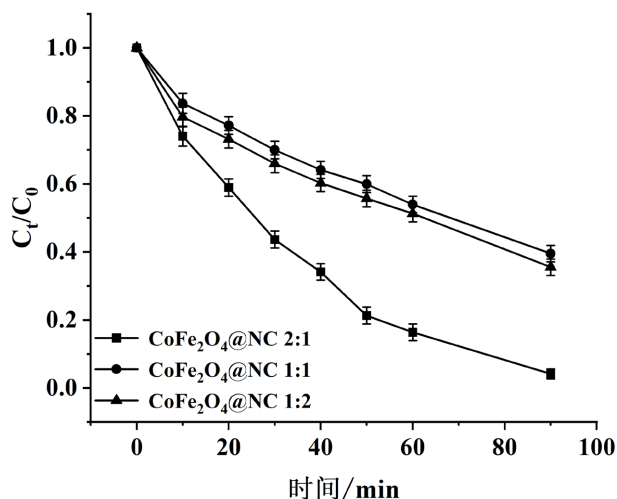


Figure 5. BPA removal under different catalytic systems

图 5. 不同催化体系下的 BPA 去除量

#### 3.5.2. 不同 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 负载量下的降解效果

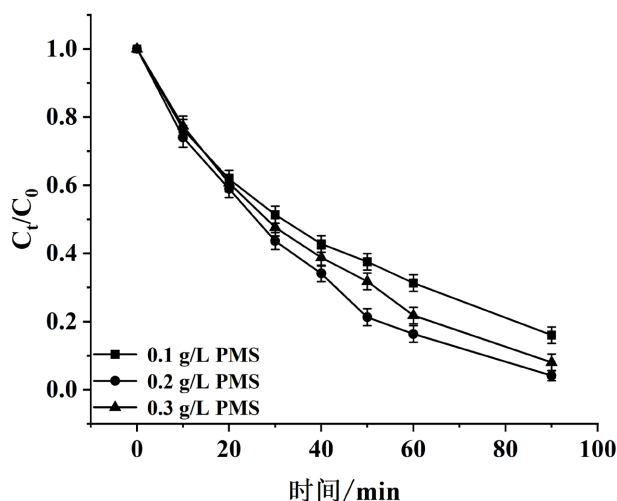
图 6 所示,不同的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  负载量下 BPA 的降解效果有所差异。当铁和钴投加量的摩尔比为 2:1 时在 90 min 降解效果达到 95.87% 处理能力达到最高。当铁和钴投加量的摩尔比为 1:2 时在 90 min 降解效果达到 64.51% 比摩尔比为 2:1 时有所降低。然而当铁和钴投加量的摩尔比为 1:1 时在 90 min 降解效果仅 60.49%, 是三种投加量的最低值。不同的铁钴摩尔比对反应的降解效果有所影响,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  中的铁和钴原子比为 2:1, 因此当投加的铁和钴摩尔比为 2:1 时形成且负载了更多的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  进而加快反应的发生。因此选择铁和钴摩尔比 2:1 为 BPA 的降解催化剂。



**Figure 6.** Effect of catalysts with different molar ratios for BPA removal  
**图 6.** 不同摩尔比的催化剂去除 BPA 效果

### 3.5.3. PMS 浓度对催化的影响

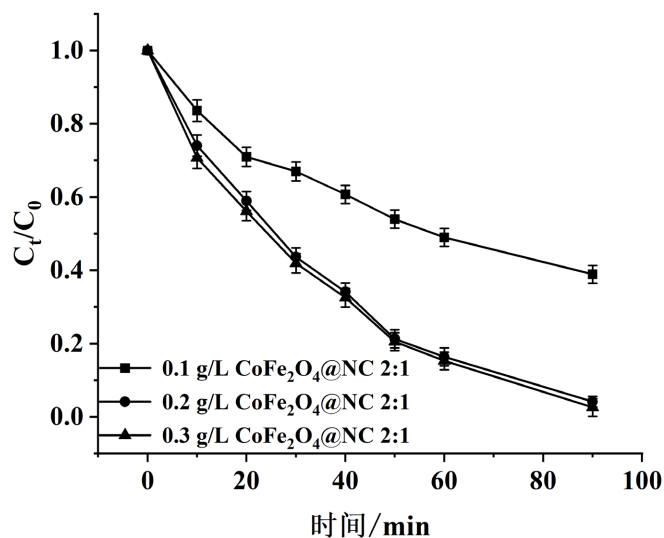
图 7 所示, 不同的 PMS 投加量会影响 BPA 的降解效果。当 PMS 的投加量从 0.05 g/L 增加到 0.3 g/L 时 90 min 降解率从 83.98% 增加到 95.87%。这是由于更多的 PMS 量可以产生更多的  $\text{SO}_4^-$ , 进而反应速率增加。然而从 0.2 g/L 到 0.3 g/L 降解效果反而没有提升, 是因为自由基本身会发生自猝灭反应导致去除率降低[16]。因此我们选择 0.2 g/L 作为反应的不变 PMS 浓度。



**Figure 7.** Effect of different PMS dosage on BPA removal  
**图 7.** 不同 PMS 投加量对 BPA 去除效果的影响

### 3.5.4. 催化剂浓度对催化性能影响

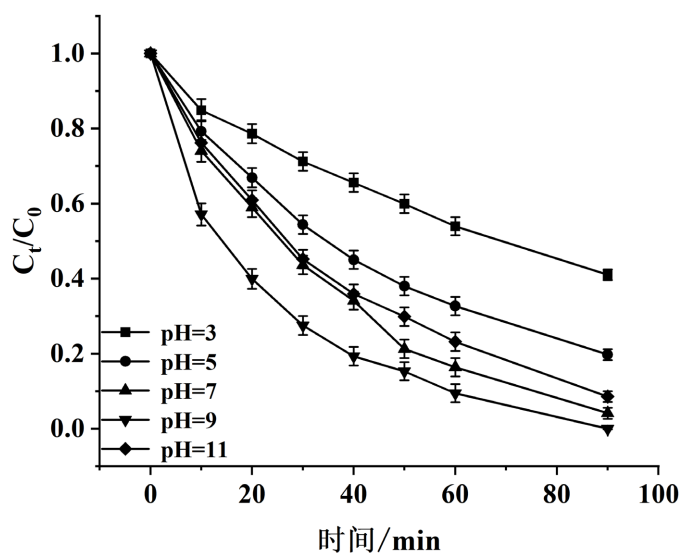
图 8 所示, 当不同浓度的催化剂加入到反应体系, BPA 的降解效果具有很明显变化。当催化剂为 0.1 g/L 时反应降解率为 61.14%, 当增加催化剂的量时降解率逐渐增加到 0.3 g/L 时的 97.43%。当催化剂的量少时, 催化活性位点不足以激活体系中的所有 PMS, 导致降解效果降低。然而 PMS 的量有限过量的催化剂并没有产生更多的  $\text{SO}_4^-$  来降解 BPA。因此为了绿色环保最终选择 0.2 g/L 的催化剂和 0.2 g/L 的 PMS 作为最优的实验条件。



**Figure 8.** Effect of different catalyst dosages on BPA removal  
**图 8.** 不同的催化剂投加量对 BPA 去除影响

### 3.5.5. 不同 pH 影响下的催化剂反应活性

图 9 所示, pH 对于反应的影响十分显著。当 pH 为 3 时体系降解率为 58.98% 反应整体有所下降, 当 pH 逐渐升高到中性时反应逐步增加, 当 pH 为碱性且进一步增加到 11 后反应速率由 100% 到 91.43%。造成这种现象的原因可能是因为, 当 pH 为酸性时  $H^+$  离子会和  $SO_4^-$  发生反应(式 1)导致了反应效率降低[17], 当 pH 为碱性时降解速率先增加后降低是因为  $OH^-$  会提供电子导致反应加速, 然而过量  $OH^-$  和  $SO_4^-$  发生相互作用导致了  $\cdot OH$  的生成(式 2)反应的效率同样降低[18]。所以, 催化剂和 PMS 体系能够在中性条件和弱酸弱碱下能表现出良好的降解能力。



**Figure 9.** Effect of different pH on the removal of BPA  
**图 9.** 不同 pH 下对去除 BPA 的影响



### 3.6. 活性物种鉴定

为了确定反应中活性物种的存在和发挥作用大小, 研究使用了不同类型的猝灭剂对 BPA 降解过程中的抑制作用。实验中, 选用 MeOH 作为  $\text{SO}_4^-$  和  $\cdot\text{OH}$  的猝灭剂; 使用叔丁醇(TBA)作为  $\cdot\text{OH}$  的猝灭剂; 采用对苯醌(p-BQ)来作为  $\text{O}_2^-$  的猝灭剂以及使用糠醇(FFA)作为  $^1\text{O}_2$  猝灭剂。实验结果如图 10 所示, MeOH 不断地被加入到体系中时, 反应的速率逐渐降低, 然而随着 TBA 的增加反应速率没有明显改变, 说明了  $\text{SO}_4^-$  为主要的反应活性物质。当 0.5 mol/L 增加到 1.0 mol/L 时, 降解效率没有明显增加说明  $\cdot\text{OH}$  基本被清除。如图 11 所示当 p-BQ 逐渐增加时, 反应同样降低, 说明  $\text{O}_2^-$  也作为反应活性物质之一在降解 BPA 时发挥作用。FFA 作为非自由基途径单线氧猝灭剂加入到反应体系中, 对反应的降解效率有着明显的抑制效果, 实验表明了, 自由基和非自由基途径均对  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NC}$  和 PMS 体系降解 BPA 起作用且在两种途径中对 BPA 的降解  $^1\text{O}_2 > \text{O}_2^- > \text{SO}_4^- > \cdot\text{OH}$ 。

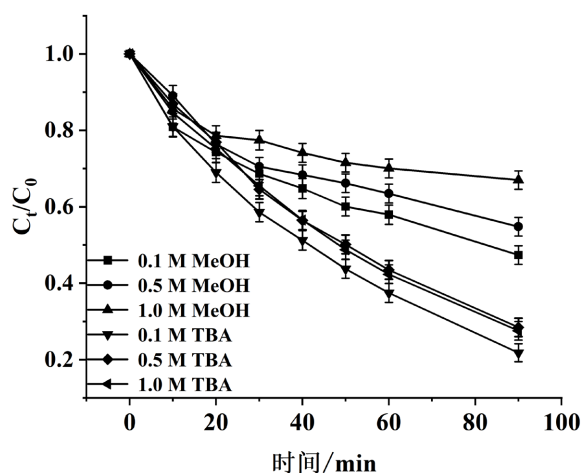


Figure 10. Effect of different concentrations of MeOH and TBA on the removal of ammonia and nitrogen

图 10. 不同浓度的 MeOH 和 TBA 对去除效果的影响

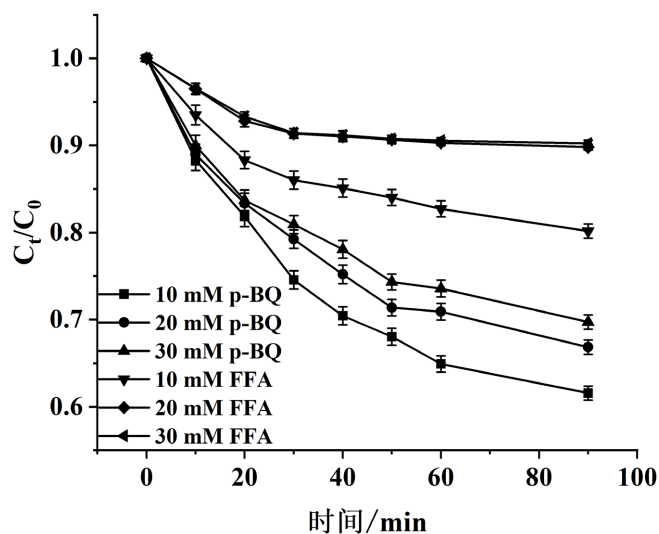
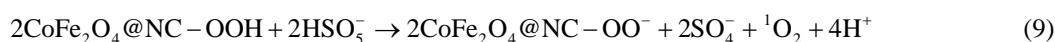


Figure 11. Effect of different concentrations of p-BQ and FFA on the removal effect

图 11. 不同浓度的 p-BQ 和 FFA 对去除效果的影响

### 3.7. 降解过程的机理分析

CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NC 复合催化剂和 PMS 体系中, Fe (III)/Fe (II)和 Co (III)/Co (II)的价态转变起到了至关重要的作用。Fe (II)和 Co (II)为 PMS 提供了电子形成了自由基途径(式 3) [19], 生成的 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和富电的 BPA 发生接触导致了 BPA 分解为小分子产物最终矿化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。同时 Fe (III)和 Co (III)在反应中可以被还原为二价, 因此实现了铁和钴二价和三价之间的氧化还原(式 7~8) [20]。以炭材料为基底的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NC 催化剂的表面含有羧基含氧官能团, 可以激活 PMS 作为 <sup>1</sup>O<sub>2</sub> 的电子供体(式 9) [21]。同时 PMS 可以发生自分解反应同样形成 <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, 两者同时作为非自由基途径 <sup>1</sup>O<sub>2</sub> 的来源降解 BPA。



## 4. 结论

1) 通过炭化和水热反应成功合成了 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NC 复合材料, 使其可以活化 PMS 来降解 BPA。对催化剂进行了 SEM、XRD、XPS 和 FTIR 表征。表征结果说明了表面多孔碗状 NC 负载了均匀的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 颗粒, 合成的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NC 表面存在 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体, 且以 NC 为基底存在氮原子掺杂和丰富的表面官能团。

2) 实验验证了在最优条件下 90 min 可以降解 95.87% 的 BPA, 合成的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NC 催化剂具有高效性。且 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NC 2:1 的催化效果是 NC、CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NC 1:1 和 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NC 1:2 的 8.47、1.49 和 1.58 倍。在 pH 实验中发现合成的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@NC 催化剂可以适应弱酸性环境, 证明了其有着良好的应用潜力。

3) 通过猝灭实验发现 BPA 的降解分为自由基和非自由基途径。<sup>1</sup>O<sub>2</sub> 为主要的活性物质, 自由基途径和非自由基途径均参与反应且对 BPA 的降解提供了很大的贡献。

## 参考文献

- [1] 李熠明, 焦昭杰, 张贤明, 等. 典型内分泌干扰物双酚 A 废水处理研究进展[J]. 环境化学, 2023, 42(11): 4019-4031.
- [2] 生吉萍, 宿文凡, 张靖宇. 食品接触材料中双酚 A 暴露风险及风险管理[J]. 食品科学技术学报, 2022, 40(1): 167-174.
- [3] Wang, J. and Wang, S. (2018) Activation of Persulfate (PS) and Peroxymonosulfate (PMS) and Application for the Degradation of Emerging Contaminants. *Chemical Engineering Journal*, **334**, 1502-1517. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>
- [4] 张婷婷, 未碧贵, 赵福正, 等. 碳材料活化过硫酸盐高级氧化技术降解抗生素的研究进展[J]. 山东化工, 2023, 52(23): 113-119.
- [5] Ren, Y., Lin, L., Ma, J., et al. (2015) Sulfate Radicals Induced from Peroxymonosulfate by Magnetic Ferrosipinel MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Cu, Mn, and Zn) as Heterogeneous Catalysts in the Water. *Applied Catalysis B: Environmental*, **165**, 572-578. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.051>

- [6] Cai, C., Zhang, Z., Liu, J., *et al.* (2016) Visible Light-Assisted Heterogeneous Fenton with  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  for the Degradation of Orange II in Water. *Applied Catalysis B: Environmental*, **182**, 456-468. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.056>
- [7] Wu, Z., Wang, X., Yao, J., *et al.* (2021) Synthesis of Polyethyleneimine Modified  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Loaded Porous Biochar for Selective Adsorption Properties towards Dyes and Exploration of Interaction Mechanisms. *Separation and Purification Technology*, **277**, Article ID: 119474. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119474>
- [8] Dong, J., Xu, W., Liu, S., *et al.* (2022) Lignin-Derived Biochar to Support  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ : Effective Activation of Peracetic Acid for Sulfamethoxazole Degradation. *Chemical Engineering Journal*, **430**, Article ID: 132868. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132868>
- [9] Zhou, C., Liang, Y., Xia, W., *et al.* (2023) Single Atom Mn Anchored on N-Doped Porous Carbon Derived from Spirulina for Catalyzed Peroxymonosulfate to Degradation of Emerging Organic Pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, **441**, Article ID: 129871. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129871>
- [10] Ma, W., Wang, N., Du, Y., *et al.* (2018) Human-Hair-Derived N, S-Doped Porous Carbon: An Enrichment and Degradation System for Wastewater Remediation in the Presence of Peroxymonosulfate. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7**, 2718-2727. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05801>
- [11] Huang, D., Zhang, Q., Zhang, C., *et al.* (2020) Mn Doped Magnetic Biochar as Persulfate Activator for the Degradation of Tetracycline. *Chemical Engineering Journal*, **391**, Article ID: 123532. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123532>
- [12] Liu, Z., Yang, S., Yuan, Y., *et al.* (2017) A Novel Heterogeneous System for Sulfate Radical Generation through Sulfite Activation on a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -Nanocatalyst Surface. *Journal of Hazardous Materials*, **324**, 583-592. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.029>
- [13] Spong, A., Bhomick, P.C., Sinha, U.B., *et al.* (2019) A Combined Experimental and Theoretical Investigation of the Adsorption of 4-Nitrophenol on Activated Biocarbon Using DFT Method. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **36**, 2023-2034. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0382-z>
- [14] Wang, J., Liao, Z., Ifthikar, J., *et al.* (2017) One-Step Preparation and Application of Magnetic Sludge-Derived Biochar on Acid Orange 7 Removal via both Adsorption and Persulfate Based Oxidation. *RSC Advances*, **7**, 18696-18706. <https://doi.org/10.1039/C7RA01425B>
- [15] Li, X., Liu, X., Lin, C., *et al.* (2019) Cobalt Ferrite Nanoparticles Supported on Drinking Water Treatment Residuals: An Efficient Magnetic Heterogeneous Catalyst to Activate Peroxymonosulfate for the Degradation of Atrazine. *Chemical Engineering Journal*, **367**, 208-218. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.151>
- [16] Guo, J., Jia, X. and Gao, Q. (2020) Insight Into the Improvement of Dewatering Performance of Waste Activated Sludge and the Corresponding Mechanism by Biochar-Activated Persulfate Oxidation. *Science of the Total Environment*, **744**, Article ID: 140912. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140912>
- [17] Huang, Y.H., Huang, Y.F., Huang, C.I., *et al.* (2009) Efficient Decolorization of Azo Dye Reactive Black B Involving Aromatic Fragment Degradation in Buffered  $\text{Co}^{2+}$ /PMS Oxidative Processes with a Ppb Level Dosage of  $\text{Co}^{2+}$ -Catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, **170**, 1110-1118. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.091>
- [18] Li, L., Huang, Z., Liu, Y., *et al.* (2022) Novel Porous Mn-Fe Nanocubes toward Peroxymonosulfate Activation via Non-Radical/Radical Pathways for Emerging Contaminants Degradation. *Applied Surface Science*, **581**, Article ID: 152390. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152390>
- [19] Li, J., Xu, M., Yao, G., *et al.* (2018) Enhancement of the Degradation of Atrazine through  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Activated Peroxymonosulfate (PMS) Process: Kinetic, Degradation Intermediates, and Toxicity Evaluation. *Chemical Engineering Journal*, **348**, 1012-1024. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.032>
- [20] Yang, Z., Li, Y., Zhang, X., *et al.* (2020) Sludge Activated Carbon-Based  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -SAC Nanocomposites Used as Heterogeneous Catalysts for Degrading Antibiotic Norfloxacin through Activating Peroxymonosulfate. *Chemical Engineering Journal*, **384**, Article ID: 123319. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123319>
- [21] Ouyang, D., Chen, Y., Yan, J., *et al.* (2019) Activation Mechanism of Peroxymonosulfate by Biochar for Catalytic Degradation of 1,4-Dioxane: Important Role of Biochar Defect Structures. *Chemical Engineering Journal*, **370**, 614-624. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.235>