

生物炭负载纳米零价铁活化过硫酸盐降解双酚A性能及机理研究

帅晓丹^{1,2}, 张彦¹, 吴昌将^{1*}, 石健^{1*}

¹南通大学, 江苏 南通

²南通市环境工程设计院有限公司, 江苏 南通

收稿日期: 2022年8月12日; 录用日期: 2022年11月12日; 发布日期: 2022年11月21日

摘要

双酚A (BPA)作为一种雌激素物质,对人类的健康和生态系统的稳定造成了严重威胁。过硫酸盐(PMS)高级氧化法在BPA去除方面表现出了极大的潜力。本文以秸秆为生物质,采用碳热还原法原位制备了生物炭/Fe⁰复合材料,并以其作为催化剂活化PMS降解BPA。结果表明,秸秆经碱水解后表面产生了大量的羧基和羟基基团,有利于Fe²⁺在其表面的负载。复合材料催化PMS降解BPA的性能随着Fe⁰负载量的增加而增强。在复合材料投加量为0.15 g·L⁻¹、PMS投加量为0.20 g·L⁻¹,溶液pH为8.0的条件下,BPA的降解率达到了98.5%。自由基淬灭实验表明,硫酸根自由基与羟基自由基均参与BPA的降解过程,但前者对降解反应起主导作用。本研究有望为催化PMS降解BPA的高性能催化剂的设计和制备提供了新思路。

关键词

生物炭, 纳米零价铁, 碳热还原, 过硫酸盐, 双酚A

Study on Performance and Mechanism of Bisphenol A Degradation by Activated Persulfate with Nano Zero Valent Iron Supported on Biochar

Xiaodan Shuai^{1,2}, Yan Zhang¹, Changjiang Wu^{1*}, Jian Shi^{1*}

¹Nantong University, Nantong Jiangsu

²Nantong Environmental Engineering Design Institute Co., Ltd., Nantong Jiangsu

Received: Aug. 12th, 2022; accepted: Nov. 12th, 2022; published: Nov. 21st, 2022

*通讯作者。

文章引用: 帅晓丹, 张彦, 吴昌将, 石健. 生物炭负载纳米零价铁活化过硫酸盐降解双酚A性能及机理研究[J]. 纳米技术, 2022, 12(4): 340-351. DOI: 10.12677/nanotechnology.2022.124034

Abstract

Bisphenol A (BPA), as an estrogen-like substance, has posed a serious threat to human health and ecosystem stability. Persulfate (PMS) based Advanced Oxidation Processes (AOPs) have shown great potential in the removal of BPA. In this paper, biochar/Fe⁰ composites were prepared *in situ* by using straw as biomass by carbon thermal reduction method, and were used as a catalyst to activate PMS to degrade BPA. The results showed that a large number of carboxyl and hydroxyl functional groups were produced on the surface of straw after alkali hydrolysis pretreatment, which was beneficial to the loading of Fe²⁺ on the surface of straw. The catalytic performance of PMS for BPA degradation was enhanced with the increase of Fe⁰ loading. Additionally, BPA removal efficiency increased to 98.5%, when the dosage of composite material was 0.15 g·L⁻¹ and PMS was 0.20 g·L⁻¹, and the solution pH was 8.0, respectively. The results of free radical quenching showed that both sulfate radical and hydroxyl radical were involved in the degradation of BPA, but the former played a dominant role in the degradation. This study is expected to provide a new idea for the design and preparation of high-performance catalysts for the degradation of BPA by PMS.

Keywords

Biochar, Nano Zero Valent Iron, Carbothermal Reduction, Persulfate, Bisphenol A

Copyright © 2022 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)作为一种类雌激素物质,因其较好的延展性、耐高温性,在涂料、膜材料、电子产品制造及其它日用品等领域被广泛应用[1]。BPA的大量使用及其处置不当,不可避免地使其暴露于环境中。虽然 BPA 在环境中的浓度较低,却具有较高的生物毒性、遗传毒性和生殖毒性[2]。研究表明,微量的 BPA 能够对孕妇、胚胎和儿童的健康造成威胁。目前, BPA 已被很多国家和组织列入到优先控制污染物[3]。基于 BPA 对人类健康和环境的危害,寻找一种快速、有效且简便的方法对以 BPA 为代表的有机微污染物进行高效降解具有重要意义。

高级氧化法是一种以自由基为活性物种的水处理方法,已经广泛应用于微污染物的降解。其中,过硫酸盐高级氧化法因产生的硫酸根自由基(SO₄⁻)具有更高的氧化还原电位和更长的半衰期,使其在微量有机污染物的氧化降解中更有优势。目前,最常用于活化 PMS 产生 SO₄⁻的催化剂主要是过渡金属,如 Fe、Co、Cu 和 Mn [4]。在以上这些金属中,铁基催化剂,如纳米零价铁(Fe⁰)由于其环境友好、电负性强(E_{Fe²⁺/Fe⁰} = -0.44)、无毒且成本低,而被广泛用于活化 PMS。然而, Fe⁰的表面活性较高、稳定性较差且易团聚,很难稳定存在于环境中,且其催化效率低[5]。为了克服 Fe⁰的这些缺点,提高 Fe⁰对污染物的处理效果,最有效的解决方式是利用稳定介质对其进行负载。近年来,生物炭材料由于其独特的等级孔结构、较强的稳定性、较低的成本和环境友好性,利用其作为纳米材料的载体引起了较多的关注[6]。将 Fe⁰负载在生物炭上,不仅可以提高 Fe⁰的分散性及稳定性,而且有利于其活性的保持[7]。

本文以秸秆生物质为基底材料,对 Fe²⁺进行原位负载后,通过高温热解一步法制备生物炭/Fe⁰的复

合材料, 并以其为催化剂活化 PMS 降解 BPA。实验探究了 Fe^0 的负载量、生物炭/ Fe^0 复合材料投加量、PMS 投加量和 pH 等因素对复合材料催化降解 BPA 性能的影响。通过自由基淬灭实验, 探究了生物炭/ Fe^0 复合材料催化 PMS 降解 BPA 的反应机理。通过上述研究, 有望为含 BPA 类水中有机微污染物的高效降解提供新思路。

2. 材料与方法

2.1. 实验材料与仪器

氢氧化钠(NaOH)、七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、叔丁醇(TBA)均为分析纯; 双酚 A ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$, BPA)、甲醇(MeOH)均为色谱纯; 过硫酸氢钾(PMS, 纯度为 42%~46%); 秸秆采自江苏省盐城市; 实验用水均为去离子水。BPA 结构式如图 1 所示。

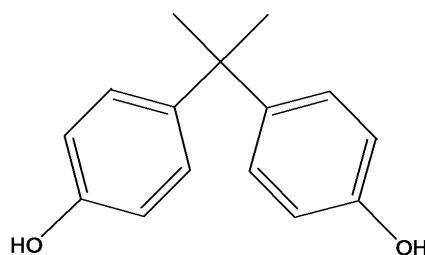


Figure 1. The structural formula for BPA

图 1. 双酚 A 结构式

电子分析天平(BSA124S 型, 德国 Sartorius 公司); 高效液相色谱仪(Ultimate 3000 型, 美国 Thermo Fisher 公司); 温控鼓风干燥箱(DHG-101-3B 型, 上海尚仪仪器设备有限公司); 超声波清洗机(1990QTD 型, 北京然斯康波达科技有限公司); 真空管式炉(OTF-1200X 型, 合肥科晶材料技术有限公司)。

2.2. 生物炭/ Fe^0 复合材料复合材料的制备

1) 秸秆的预处理: 用去离子水将秸秆洗涤数次, 置于超声机震荡 30 min 以去除表面的尘土和杂质。随后, 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液浸泡 24 h 以水解秸秆。之后将秸秆捞出, 在 450 rpm 的搅拌条件下, 以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液浸泡秸秆 30 min, 最后, 用去离子水将样品在超声环境下清洗 3 次至中性, 置于 105°C 的鼓风干燥箱中烘干, 记为 JG-0, 储存备用。

2) 生物炭原位负载零价铁复合材料的制备: 分别取 5.5624 g、11.1248 g、16.6872 g 和 22.2496 g 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 溶于 100 mL 超纯水, 并加入 1 mL 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 以防止 Fe^{2+} 形成胶体或沉淀。加入 2.5 g 上述制备的秸秆(JG-0), 置于六联磁力搅拌器以 350 rpm 的速度搅拌 3 h 以进行负载。将负载完成的秸秆放入 105°C 鼓风干燥箱内烘干 3 h, 分别记为 JG-2、JG-4、JG-6 和 JG-8。再分别称取等质量 JG-0、JG-2、JG-4、JG-6 和 JG-8, 以室温为初始温度, 经过 180 min 从 20°C 升至 500°C , 升温速率为 $2.6^\circ\text{C}/\text{min}$; 并在 500°C 保持 240 min 之后自然冷却到室温, 得到生物炭/ Fe^0 复合材料, 分别记为 BC-0、BC-2、BC-4、BC-6 和 BC-8。

2.3. 表征方法

采用傅里叶红外光谱仪在 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内测定复合材料表面的官能团; 采用扫描电子显微镜以工作电压为 5.00 kV, 在 $1500\times$ 和 $10000\times$ 倍数下观察复合材料表面形态和微观结构, 并辅以 X 射线能谱仪(EDS)分析其主要元素分布; 采用 X 射线衍射仪对生物炭/ Fe^0 复合材料的结构进行分析。设定工作电压

为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描步长为 0.02°, 扫描速率为 0.1 min⁻¹, 扫描范围为 3~80°; 采用高效液相色谱测定 BPA 的浓度, 检测条件为: 采用 C18 反相柱, 流动相由甲醇和水(75:25, v/v)组成, 流速为 1.0 mL·min⁻¹, 柱温 35°C, 检测波长为 276 nm。

2.4. 实验方法

生物炭/Fe⁰复合材料催化 PMS 降解 BPA 的实验方法主要包括以下三个部分:

1) Fe⁰ 负载量对复合材料催化 PMS 降解 BPA 的影响: 将 10 mg 含不同 Fe⁰ 负载量的复合材料(BC-0、BC-2、BC-4、BC-6 和 BC-8)分别投加到 pH 为 6、浓度为 20 mg/L 的 100 mL BPA 溶液中。当复合材料 30 min 内达到对 BPA 的吸附平衡后, 再分别向每个实验体系中快速投加 20 mg PMS 以开始 BPA 降解反应。在降解反应进行 0、2、5、10、15、20、25 和 30 min 时进行取样分析, 以确定生物炭/Fe⁰ 复合材料的最佳 Fe⁰ 负载量。

2) 降解实验参数对催化 PMS 降解 BPA 的影响: 取 100 mL 初始浓度为 20 mg/L 的 BPA 溶液, 在上述确定的最佳 Fe⁰ 负载量条件下, 研究以下几个参数对 BPA 降解的影响, 具体包括: 生物炭/Fe⁰ 复合材料投加量(5.0、10.0、15.0、20.0 和 25.0 mg)、PMS 投加量(5.0、10.0、15.0、20.0 和 25.0 mg)、pH (4.0、6.0、8.0 和 10.0)。在设定时间点下, 取样并通过 0.22 μm PES 膜滤器过滤, 采用高效液相色谱法测定剩余 BPA 浓度。

3) 生物炭/Fe⁰ 复合材料催化 PMS 降解 BPA 的机理探究。本实验利用 TBA 和 MeOH 两种淬灭剂研究复合材料催化 PMS 降解 BPA 的机理。取 2 份 pH 为 8.0、浓度为 20 mg/L 的 BPA 溶液, 在上述实验优化的条件下, 分别向反应体系中引入 TBA 和 MeOH 以对比研究 BPA 的降解性能。根据 BPA 降解性能的差异分析生物炭/Fe⁰ 复合材料催化 PMS 降解 BPA 的机理。

3. 结果与讨论

3.1. 生物炭/Fe⁰ 复合材料性质表征

为了提高秸秆对 Fe²⁺ 的负载能力, 首先对秸秆进行了水解处理。水解前后的秸秆红外表征结果如图 2 所示。实验结果表明, 与未水解的秸秆进行相比, 水解秸秆(JG-0)的图谱中在 1700 cm⁻¹ 处和 3448 cm⁻¹ 处的特征峰有所增强, 这分别对应于 C=O 伸缩振动[7]和 O-H 基团伸缩振动[8]。该两处峰强度的提高是由于 NaOH 的水解过程赋予了秸秆表面大量的羧基和羟基基团所致。在负载 Fe²⁺ 的过程中, 秸秆表面更

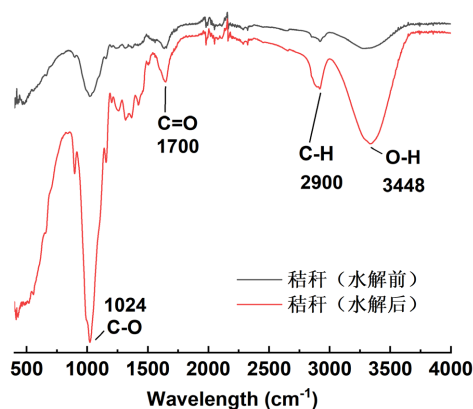


Figure 2. IR spectra of straw samples before and after hydrolysis

图 2. 秸秆样品水解前后 IR 图

多的羧基和羟基等活性基团能够锚固更多的 Fe^{2+} , 使其均匀分布于复合材料表面, 从而有利于 Fe^0 负载量的增加[9] [10]。此外, 图谱中还出现了其它特征峰, 如 1024 cm^{-1} 处出现了对应于 C-O 伸缩振动峰[11], 2900 cm^{-1} 处出现了对应于 C-H 伸缩振动峰[12]。

为了研究生物炭复合材料的形貌特征, 利用扫描电镜(SEM)对其进行表征。首先, 利用扫描电镜以 1500x 和 10000x 两种倍率观察了原始秸秆、秸秆水解后(JG-0)、秸秆水解负载 Fe^{2+} 及秸秆水解负载 Fe^{2+} 碳化后(以 JG-6 与其衍生的 BC-6 为例)的表面形态和微观结构, 结果如图 3 所示。原始秸秆的表面在低倍数下(图 3(a1))相对光滑。而在高倍图中(图 3(a2)), 可以观察到其表面存在诸多杂质和无机硅颗粒。经过水解后的秸秆(JG-0)在低倍下(图 3(b1))与处理前的形貌几乎一致。而在 JG-0 的高倍图中(图 3(b2)), 可以明显地观察到材料表面的颗粒物被去除。这是由于在秸秆水解的过程中, NaOH 将秸秆表面的杂质和无机硅颗粒洗脱。当负载 Fe^{2+} 后(JG-6), 秸秆表面形貌(图 3(c1)和图 3(c2))与未负载的 JG-0 无明显差异, 这说明 Fe^{2+} 的负载未对秸秆原有的结构形态产生影响。

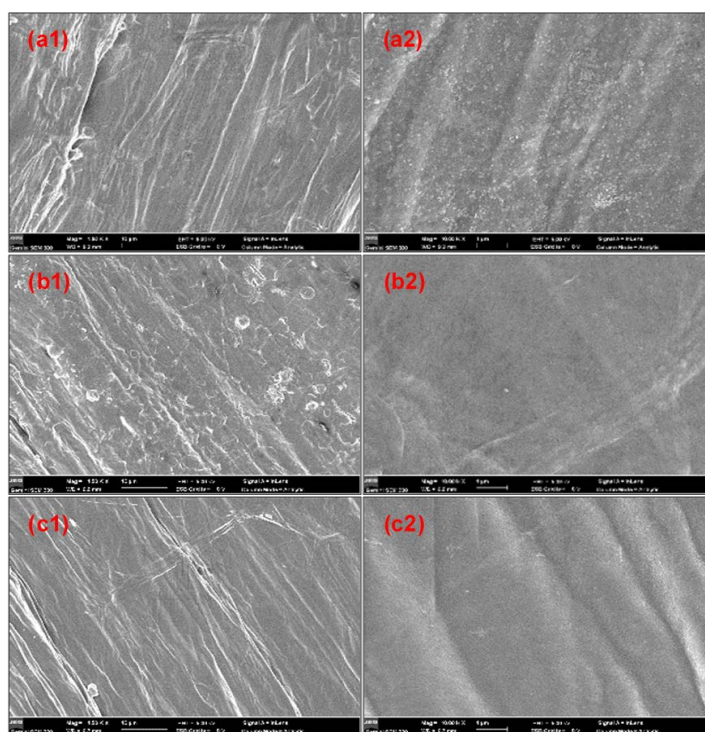


Figure 3. SEM images of original straw (a), JG-0 (b) and JG-6 (c)
图 3. 原始秸秆(a)、JG-0 (b)和 JG-6 (c)的 SEM

为了验证 Fe 的成功负载, 利用元素扫描(EDS)进一步分析了复合材料 JG-6 和 BC-6 的元素分布, 结果如图 4 和图 5 所示。由于负载 Fe 的前驱体为 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 因此, 在进行 JG-6 的 EDS 扫描时出现了少量硫元素(图 4(d))。从图 4(e)中可以看出, Fe^{2+} 在 JG-6 中的分布较为均匀, 未出现团聚的现象。同时, 从图 5(d)中可以看出, BC-6 中形成的 Fe^0 也未出现团聚现象, 这说明 Fe 在秸秆热解后仍保持了良好的分散性。通过对 JG-6 和 BC-6 的 EDS 光谱比较(图 4(f)和图 5(e))可以看出, C 元素和 Fe 元素含量的有所上升。这是由于碳化过程中, 秸秆中的生物质纤维素热解过程中都转变为了炭, 因而使得总 C 元素的比例提高。此外, 复合材料经过碳化后总质量降低, 而 Fe 元素在碳化过程中质量未发生变化, 从而导致了 Fe 元素在生物炭复合材料中的比例上升。

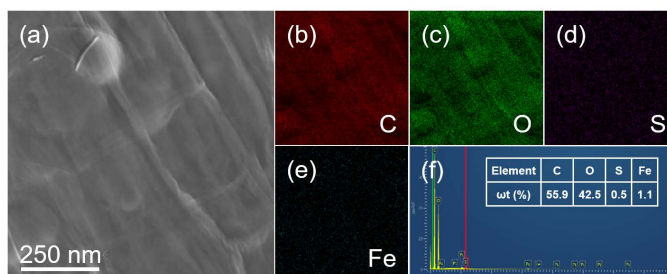


Figure 4. SEM image of JG-6 (a); Element distribution (b~e) and EDS spectra (f) of C, O, S and Fe

图 4. JG-6 的 SEM 图像(a); C、O、S 和 Fe 的元素分布(b~e)和 EDS 能谱(f)

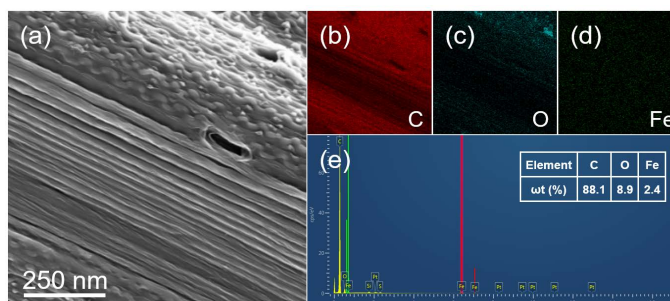


Figure 5. SEM image of BC-6 (a); Element mapping (b~d) and EDS spectra (e) of C, O, S and Fe

图 5. BC-6 的 SEM 图像(a); C、O、Fe 的元素 mapping (b~d)和 EDS 光谱(e)

Table 1. Fe loading of different biochar composites

表 1. 不同生物炭复合材料 Fe 负载量

生物炭复合材料	吸光度(Abs)	浓度(mg/L)
BC-2	0.006	3.12
BC-4	0.013	11.14
BC-6	0.024	24.32
BC-8	0.065	73.41

为了进一步量化不同生物炭复合材料中(BC-2、BC-4、BC-6 和 BC-8) Fe 元素的含量,对复合材料进行了消解实验。将各复合材料超声分散于 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中,取其上清液利用原子吸收分光光度计分析生物炭复合材料的 Fe 含量,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,Fe 的负载量随着前驱体溶液中 FeSO_4 添加量的增加而增加。

为了探究生物炭复合材料的晶体结构,利用 X 射线衍射(XRD)对其进行分析。如图 6 所示,经过碳化后,生物质秸秆转变成了无定型的碳材料 BC-0,因此,其 XRD 图谱中无晶体的特征峰。相比之下,负载 Fe^0 生物炭 BC-6 的图谱在 2θ 为 44.7° 处出现了对应于 Fe^0 (JCPDS No.06-0696)的特征峰,这表明生物炭复合材料中 Fe^0 的成功负载。同时,负载生物炭 BC-6 的图谱在 2θ 为 35.4° 、 43.1° 和 56.9° 处还出现了对应于 Fe_3O_4 (JCPDS No.19-0629)的特征峰。出现 Fe_3O_4 的原因是由于制备的生物炭复合材料暴露在空气中,导致部分 Fe^0 被空气中的氧气氧化而转化成了 Fe_3O_4 [13] [14]。

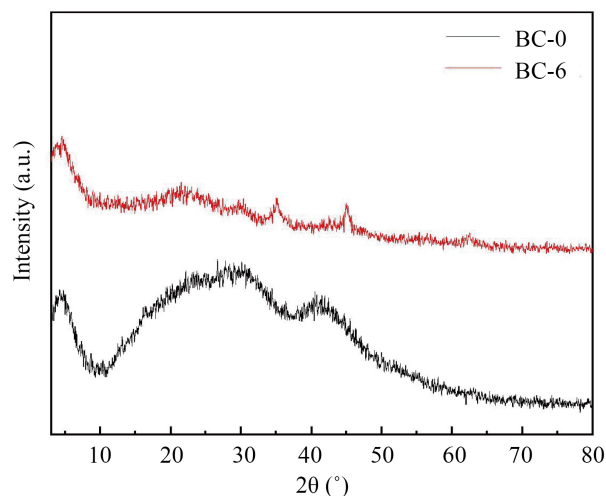


Figure 6. XRD characterization of BC-0 and biochar composite BC-6

图 6. BC-0 和生物炭复合材料 BC-6 的 XRD 表征图

3.2. Fe^0 的负载量对生物炭/ Fe^0 复合材料催化 PMS 降解 BPA 的影响

Fe^0 是催化反应的活性中心，因此，其负载量直接影响 BPA 的降解效果。图 7 为不同 Fe^0 负载量下复合材料催化 PMS 降解 BPA 的效果。

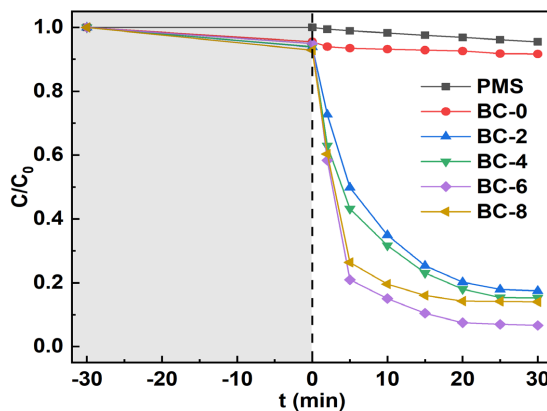


Figure 7. Effect of different Fe^0 loadings on the degradation of BPA

图 7. 不同 Fe^0 负载量对 BPA 降解率的影响

实验结果表明，在降解的过程中，PMS 对 BPA 的降解效率较低，在 30 min 内 BPA 的降解率仅为 4.5%。而当投加了生物炭复合材料(BC-0、BC-2、BC-4、BC-6 和 BC-8)后，BPA 的降解效率得到了极大的提升。然而，BC-0 催化 PMS 降解 BPA 的效率不及 BC-2、BC-4、BC-6 和 BC-8，这表明 Fe^0 在生物炭上的负载能够促进 BPA 的降解。这是由于 Fe^0 是催化的活性中心，随着负载量的增加，复合材料中 Fe^0 的含量也逐渐增加，促进了降解反应的进行。此外，从图中可以发现，BC-6 的催化降解性能最佳，当反应时间为 30 min 时，BC-6 对 BPA 的降解率达到了 93.4%。而当继续提高负载量至 BC-8 时，该材料对 BPA 的催化降解效率有所降低(降解率仅为 86.0%)。这是由于复合材料在负载过程中 Fe^{2+} 的量过大导致生物炭复合材料上形成的 Fe^0 发生了团聚[15]，导致了暴露的活性位点数量减少，进而降低了催化的效率。

综合以上考虑, BC-6 生物炭复合材料的催化性能最佳, 因此, 在后续实验中均以 BC-6 为优化的研究对象。

3.3. 生物炭/Fe⁰ 复合材料的投加量对其催化 PMS 降解 BPA 的影响

生物炭/Fe⁰ 复合材料作为催化反应中活性位点的提供者, 其投加量直接影响复合材料对 BPA 的降解效果。在上述优化的 Fe⁰ 负载量条件下, 研究复合材料投加量对催化 PMS 降解 BPA 的影响。由图 8 可知, BPA 的降解效率随着复合材料投加量的增加而增加。当催化剂投加量从 0.05 g·L⁻¹ 提升至 0.15 g·L⁻¹ 时, BPA 的降解率从 52.9% 提升至 94.5%。这是由于催化剂浓度的提高, 有利于活性自由基的生成, 从而促进降解性能的提高。而当投加量继续增加至 0.20 g·L⁻¹ 和 0.25 g·L⁻¹ 时, 虽然初始降解速率高于 0.15 g·L⁻¹, 但在 30 min 时, 其 BPA 的降解率与 0.15 g·L⁻¹ 时的降解率差别较小。这是由于当复合材料投加过量时, 会在溶液中发生团聚, 使得暴露的活性位点降低, 从而影响了其催化效率。因此, 从经济性考虑, 最终选择 0.15 g·L⁻¹ 为生物炭复合材料的最佳投加量。

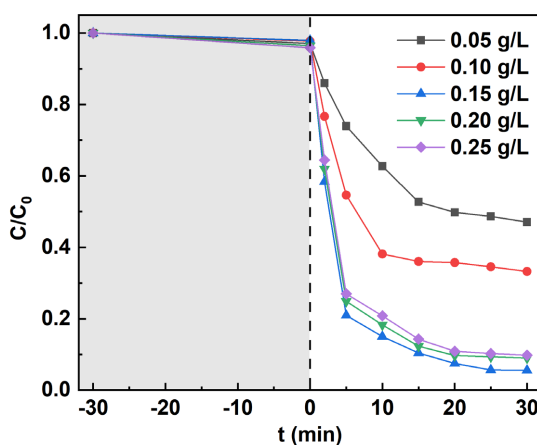
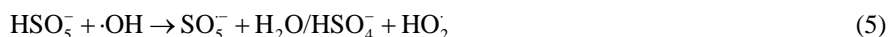


Figure 8. Curve of catalyst dosage on the concentration of BPA

图 8. 催化剂投加量对 BPA 浓度曲线

3.4. PMS 的投加量对生物炭/Fe⁰ 复合材料催化 PMS 降解 BPA 的影响

PMS 是生物炭/Fe⁰ 复合材料催化降解 BPA 的活性自由基的来源。在上述优化的最佳 Fe⁰ 负载量和复合材料投加量的条件下, 研究 PMS 投加量对 BPA 降解率的影响, 结果如图 9 所示。当 PMS 的浓度从 0.05 增加至 0.20 g·L⁻¹ 时, 在 30 min 内 BPA 的降解率从 71.3% 提高至 96.7%。这表明 BPA 的降解率随着 PMS 投加量的增加而增加。而当 PMS 的浓度继续提升至 0.25 g·L⁻¹ 时, BPA 的降解率降低至 90.9%。这主要是由于自由基的竞争性反应(公式(1~3))和 PMS 清除反应(公式(4)和(5)), 导致过量的 PMS 对 BPA 的降解产生了负面的影响[9] [16]。因此, 最终选择 0.20 g·L⁻¹ 的 PMS 作为后续实验的最佳投加量。



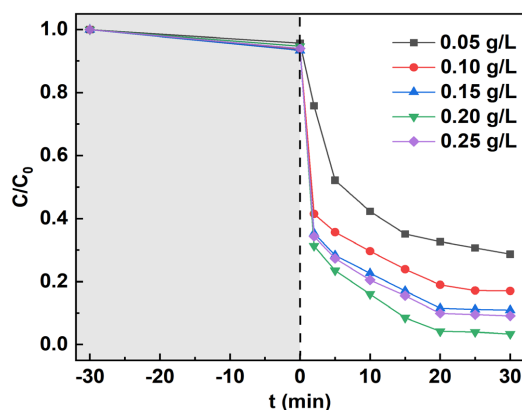


Figure 9. Effect of PMS concentration on the degradation of BPA

图 9. PMS 浓度对 BPA 降解率的影响

3.5. pH 对生物炭/ Fe^0 复合材料催化 PMS 降解 BPA 的影响

溶液的 pH 值对催化 PMS 降解 BPA 具有重要影响。在上述优化条件下, 考察了不同 pH 条件下 BPA 的降解率。如图 10 所示, 当初始溶液 pH 值从 4.0 提升至 8.0 之间时, 30 min 内 BPA 的降解率从 81.7% 提升至 98.5%。这是由于反应过程中 PMS 分解会产生 H^+ , 导致反应体系的 pH 值下降。因而反应体系的酸性越强, 越会抑制降解反应的正向进行; 此外, 在酸性条件下, H^+ 可以消耗部分产生的 SO_4^- 和 $\cdot\text{OH}$, 从而导致 BPA 降解速率降低[17] [18]。当溶液 pH 为 8.0 时, 反应生成的 H^+ 能够被弱碱性环境中的 OH^- 吸收中和, 从而促进降解反应的正向进行。同时, 在 pH 为 8.0 的条件下, 催化剂表面发生去质子化, 这促进了 PMS (零电荷点为 9.4) 在负电催化剂上的吸附, 有利于活性自由基的产生。然而, 当溶液 pH 继续增加至 10.0 时, BPA 的降解率仅为 81.9%。这表明在强碱性条件下, 复合材料催化 PMS 降解 BPA 的过程被抑制。这是由于在强碱性环境中, 反应生成的活性自由基会与溶液中过多的 OH^- 发生反应, 导致部分自由基被消耗, 从而造成 BPA 降解效率的降低[19]。因此, 实验选择 pH 为 8.00 作为最佳的 pH 值。

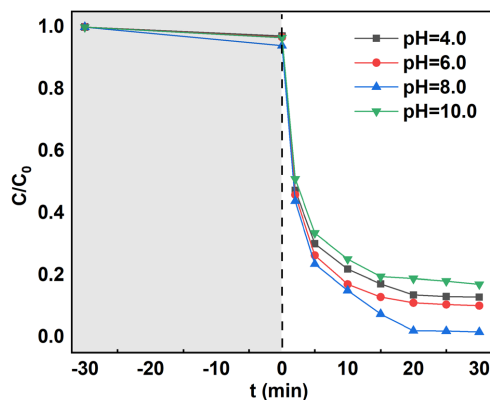


Figure 10. Effect of different pH on the degradation of BPA

图 10. 不同 pH 对 BPA 降解率的影响

3.6. 生物炭/ Fe^0 复合材料催化 PMS 降解 BPA 的机理探究

通常, PMS 对有机污染物的降解主要依靠其产生活性自由基实现[20] [21]。本实验利用叔丁醇(TBA)

和甲醇(MeOH)两种淬灭剂淬灭降解过程中产生的自由基作为研究反应的机理。其中, TBA 可以淬灭 $\cdot\text{OH}$, 而 MeOH 可以同时淬灭 SO_4^- 和 $\cdot\text{OH}$ [22] [23]。

如图 11 所示, 当向反应溶液中加入过量的 TBA 时, BPA 的降解率略有下降; 然而, 当向反应溶液中加入过量的 MeOH 时, BPA 在 30 min 内的降解率从初始的 98.5% 下降到了 26.5%。该实验结果显示, 两种淬灭剂都可以抑制 BPA 降解, 这表明 SO_4^- 和 $\cdot\text{OH}$ 都参与了降解反应。但由于 MeOH 对降解具有更强的抑制作用, 这表明降解反应过程中起主导作用的自由基是 SO_4^- 。

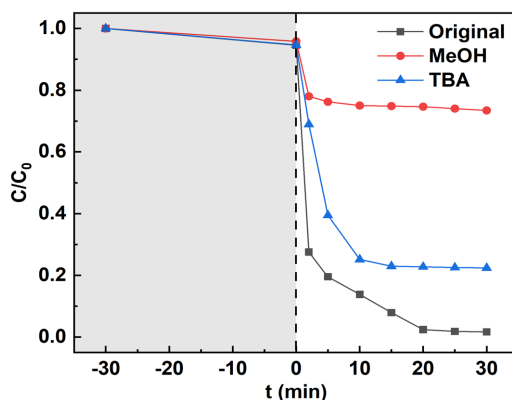


Figure 11. Effect of different quenchers on the degradation of BPA

图 11. 不同淬灭剂对 BPA 降解率的影响

基于上述降解实验, 探究了生物炭复合材料活化 PMS 降解 BPA 的机理, 如图 12 所示。首先, Fe^0 活化 PMS 生成 SO_4^- 和 Fe^{2+} (公式(6))。生成的 Fe^{2+} 能够继续催化 PMS 分解生成 SO_4^- (公式(7))。该反应生成的 Fe^{3+} 可以与 PMS 进一步反应生成 SO_5^- 和 Fe^{2+} (公式(8))。最后, 通过生成的 SO_4^- 对 BPA 进行降解(公式(9)) [17]。

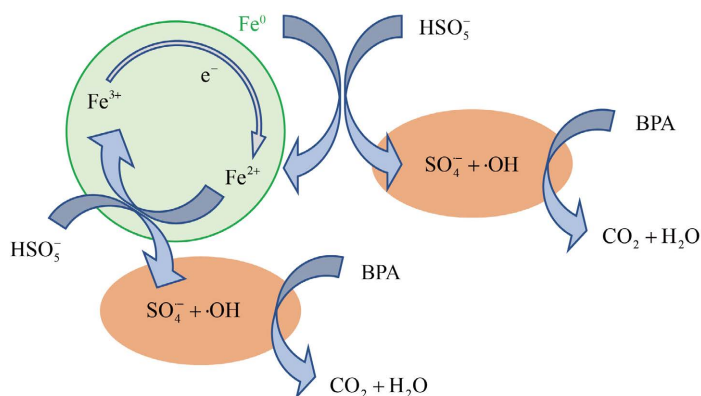


Figure 12. Mechanism diagram of BPA degradation by activated PMS of biochar composite

图 12. 生物炭复合材料活化 PMS 降解 BPA 机理图

4. 结论

本论文采用生物质热解还原策略制备了一种生物炭负载 Fe^0 的复合催化材料, 并以其为催化剂, 探究其活化过硫酸盐降解 BPA 的效果, 具体结论如下:

1) 以生物质负载 Fe^0 为前驱体, 通过热解还原法制备了生物炭复合材料。并通过一系列的表征技术证明了 Fe^0 在生物炭复合材料表面的均匀负载。

2) 在复合材料的投加量为 $0.15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PMS 投加量为 $0.20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液 pH 为 8.0 的条件下, BPA 的最高降解率达到了 98.5%。

3) 同时, 通过自由基淬灭实验研究了生物炭复合材料活化 PMS 的机理, 确定了生物炭复合材料/PMS 体系的主导性活性物质为 SO_4^- 。

基金项目

江苏省水利厅项目(2020043)、南通市指导性科技项目(JCZ20044)、南通市社会民生科技计划(MS12020048)。

参考文献

- [1] 陈小芳, 李东, 固旭. 双酚类化合物的合成及应用进展研究[J]. 广州化工, 2016, 44(5): 26-28.
- [2] Zhang, L., Mi, J.L., Hu, G.N., Zhang, C. and Qi, H.S. (2020) Facile Fabrication of a High-Efficient and Biocompatibility Biocatalyst for Bisphenol A Removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, **150**, 948-954. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.007>
- [3] 刘学敏. 微塑料与典型环境内分泌干扰物的界面行为和作用机制研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 华东师范大学, 2020.
- [4] 汪佳. 铁基污泥生物炭活化过硫酸盐处理难降解有机废水的研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- [5] 黄开友, 申英杰, 王晓岩, 等. 生物炭负载纳米零价铁制备及修复六价铬污染土壤技术研究进展[J]. 环境工程, 2020, 38(11): 203-210+195.
- [6] 张慧敏. 碳热还原制备生物炭负载纳米零价铁应用于废水轴的去除性能研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 广州大学, 2020.
- [7] 郝慧茹, 张倩, 李孟, 等. 改性生物炭负载纳米零价铁活化过硫酸盐降解活性蓝 19 的机理及老化研究[J]. 环境科学学报, 2021, 41(2): 477-485.
- [8] Khataee, A., Kayan, B., Kalderis, D., et al. (2017) Ultrasound-Assisted Removal of Acid Red 17 Using Nanosized Fe_3O_4 -Loaded Coffee Waste Hydrochar. *Ultrasonics Sonochemistry*, **35**, 72-80. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.09.004>
- [9] 陈晶晶. 生物炭/ H_2O_2 体系类芬顿方法降解水中亚甲基蓝的效果研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西北大学, 2019.
- [10] Hu, P.D., Su, H.R., Chen, Z.Y., et al. (2017) Selective Degradation of Organic Pollutants Using an Efficient Metal-Free Catalyst Derived from Carbonized Polypyrrole via Peroxymonosulfate Activation. *Environmental Science & Technology*, **51**, 11288-11296. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03014>
- [11] Roman, S., Nabais, J.M.V., Ledesma, B., et al. (2013) Production of Low-Cost Adsorbents with Tunable Surface Chemistry by Conjunction of Hydrothermal Carbonization and Activation Processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, **165**, 127-133. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.08.006>
- [12] 杨选民, 王雅君, 邱凌, 等. 温度对生物质三组分热解制备生物炭理化特性的影响[J]. 农业机械学报, 2017, 48(4): 284-290.
- [13] Fan, H.G., Gu, J., Wang, Y.Z., et al. (2021) Effect of Potassium on the Pyrolysis of Biomass Components: Pyrolysis Behaviors, Product Distribution and Kinetic Characteristics. *Waste Management*, **121**, 255-264. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.12.023>
- [14] Guo, H.J., Song, Y.M., Chen, P., Lou, H. and Zheng, X.M. (2018) Effects of Graphitization of Carbon Nanospheres on Hydrodeoxygenation Activity of Molybdenum Carbide. *Catalysis Science & Technology*, **8**, 4199-4208.

- <https://doi.org/10.1039/C8CY01136B>
- [15] 邓俊敏. 生物炭负载纳米零价铁在还原及氧化体系下对污染物的去除研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [16] Du, J.K., Bao, J.G., Liu, Y., *et al.* (2016) Efficient Activation of Peroxymonosulfate by Magnetic Mn-MGO for Degradation of Bisphenol A. *Journal of Hazardous Materials*, **320**, 150-159. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.021>
- [17] Ghanbari, F. and Moradi, M. (2017) Application of Peroxymonosulfate and Its Activation Methods for Degradation of Environmental Organic Pollutants: Review. *Chemical Engineering Journal*, **310**, 41-62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.064>
- [18] Ahmadi, M. and Ghanbari, F. (2018) Combination of UVC-LEDs and Ultrasound for Peroxymonosulfate Activation to Degrade Synthetic Dye: Influence of Promotional and Inhibitory Agents and Application for Real Wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, **25**, 6003-6014. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0936-8>
- [19] Eslami, A., Hashemi, M. and Ghanbari, F. (2018) Degradation of 4-Chlorophenol Using Catalyzed Peroxymonosulfate with Nano-MnO₂/UV Irradiation: Toxicity Assessment and Evaluation for Industrial Wastewater Treatment. *Journal of Cleaner Production*, **195**, 1389-1397. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.137>
- [20] Yu, J.F., Feng, H.P., Tang, L., *et al.* (2020) Metal-Free Carbon Materials for Persulfate-Based Advanced Oxidation Process: Microstructure, Property and Tailoring. *Progress in Materials Science*, **111**, Article ID: 100654. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100654>
- [21] 王郑, 王佳豪, 田湑, 等. 改性生物炭活化过硫酸盐应用及机理研究进展[J]. 精细化工, 2021, 38(7): 1305-1313.
- [22] Benner, J. and Ternes, T.A. (2009) Ozonation of Metoprolol: Elucidation of Oxidation Pathways and Major Oxidation Products. *Environmental Science & Technology*, **43**, 5472-5480. <https://doi.org/10.1021/es900280e>
- [23] Guan, Y.H., Ma, J., Li, C.X., Fang, J.Y. and Chen, L.W. (2011) Influence of pH on the Formation of Sulfate and Hydroxyl Radicals in the UV/Peroxymonosulfate System. *Environmental Science & Technology*, **45**, 9308-9314. <https://doi.org/10.1021/es2017363>