

MnFe₂O₄ 活化过一硫酸盐降解废水中 LAS

余月城^{1,2},董正玉^{1,2},吴丽颖^{1,2},王 霁^{1,2},张 倩^{1,2},洪俊明^{1,2*} (1.华侨大学环境科学与工程系,福建 厦门 361021; 2.福建省工业废水生化处理工程技术研究中心,福建 厦门 361021)

摘要: 采用共沉淀法制备了铁锰双金属复合催化剂(MnFe₂O₄),用于活化过一硫酸盐(PMS)产生强氧化性的硫酸根自由基(SO₄^{•-})氧化降解水中阴离子表面活性剂(LAS)。采用傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)、X射线粉末衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对催化剂进行表征,表明成功合成了具有尖晶石结构的 MnFe₂O₄ 催化剂。考察了催化剂投加量、PMS 投加量以及初始 pH 值等各种因素条件对 LAS 的降解效率以及反应动力学的影响。实验结果表明,MnFe₂O₄ 活化 PMS 降解 LAS 的过程符合准一级动力学($R^2>0.9$)。在 LAS 初始浓度为 80mg/L,催化剂投加量为 2.0g/L,PMS 的浓度为 2.5mmol/L,初始 pH 值为 7.0,反应时间为 30min 的情况下,LAS 降解效率达到 94.1%,此时 LAS 的降解速率常数达到 0.192min⁻¹。通过自由基猝灭实验证明了 MnFe₂O₄/PMS 体系中起主要氧化降解作用的活性自由基为 SO₄^{•-}。通过反应前后催化剂的 X 射线光电子能谱(XPS),证实 Fe 和 Mn 之间存在协同作用,提高了 MnFe₂O₄ 对 PMS 的活化效率。

关键词: MnFe₂O₄; 过一硫酸盐; LAS; 硫酸根自由基

中图分类号: X703.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2019)08-3323-09

Degradation of LAS in wastewater by peroxymonosulfate activated by MnFe₂O₄. SHE Yue-cheng^{1,2}, DONG Zheng-yu^{1,2}, WU Li-ying^{1,2}, WANG Ji^{1,2}, ZHANG Qian^{1,2}, HONG Jun-ming^{1,2*} (1.Department of Environmental Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China; 2.Industrial Wastewater Treatment Engineering Research Center of Fujian Provincial, Xiamen 361021, China). *China Environmental Science*, 2019,39(8): 3323~3331

Abstract: The Fe-Mn bimetallic composite catalyst MnFe₂O₄ was prepared by co-precipitation method, applied to active peroxymonosulfate (PMS) to generate strong oxidizing sulfate radicals (SO₄^{•-}) for oxidative degradation of anionic surfactants (LAS) in water. The catalysts were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray powder diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). It was indicated that the catalyst with MnFe₂O₄ spinel structure was successfully synthesized. Effects of various factors such as catalyst dosage, PMS dosage and initial pH on the degradation efficiency and reaction kinetics of LAS were investigated. The experimental results showed that the MnFe₂O₄ activates PMS to degrade LAS in accordance with quasi-first-order kinetics ($R^2>0.9$). The LAS degradation efficiency can reached 94.1% within 60 min when the initial concentration of LAS was 80mg/L, the catalyst dosage was 2.0g/L, the concentration of PMS was 2.5mmol/L, and the initial pH was 7.0. The degradation rate constant reached 0.192min⁻¹. The active species that plays a major role in oxidative degradation in MnFe₂O₄/PMS system was identified as SO₄^{•-} by radical quenching experiment. By the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of the catalyst before and after the reaction, the synergistic effect between Fe and Mn was confirmed which in order to improve the activation efficiency of PMS by MnFe₂O₄.

Key words: MnFe₂O₄; PMS; LAS; sulfate radical

表面活性剂在农业生产、工业制造、日用化工等众多领域的应用极为广泛。目前,国内外最为普遍使用的表面活性剂多为阴离子型表面活性剂,并以直链烷基苯磺酸钠(LAS)为主^[1]。由于含 LAS 废水的大量排放,造成了水质和土壤的严重污染。目前,LAS 的降解处理主要是生物处理法,由于 LAS 属于难降解物质,可生化性较弱^[2],因此针对 LAS 处理的生化系统运行困难、成本投入大。

基于硫酸根自由基(SO₄^{•-})的高级氧化技术是一种新型高效的污染物降解技术^[3-4],处理有机废水的适用范围宽泛,处理效果好,具有很好的应用前景^[5]。

目前主要是通过活化过硫酸盐(S₂O₈²⁻,PS)或过一硫酸盐(HSO₅⁻,PMS)产生具有强氧化性的硫酸根自由基(SO₄^{•-})氧化降解废水中的有机物。相对于 PS,PMS 的分子结构具有不对称性,更易被活化而产生 SO₄^{•-}。而单独存在的 PMS 具有较强的稳定性,对有机物没有明显的去除效果,需要通过热^[5]、紫外光^[6]、过渡金属离子^[7-8]和金属氧化物^[9]等活化 PMS 产生高活

收稿日期: 2019-01-22

基金项目: 福建省科技计划项目(2017I01010015);厦门科技计划项目(3502Z20173050,3502Z20173052,3502Z20183023);泉州市科技计划项目(2018Z002);华侨大学研究生科研创新基金资助项目(18014087018)

* 责任作者,教授,jmhong@hqu.edu.cn

性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。复合金属催化剂是由多种金属或金属氧化物通过化学键作用形成的复合催化剂^[9],比表面积大,不同的金属间存在强的协同作用,活性位点密度更大,催化活性更高^[10]。因此,复合金属催化剂活化过硫酸盐降解污染物效果更好^[11-12]。在具有活化特性的过渡金属中,铁、锰均可有效活化 PMS 去除难降解有机污染物且两种材料廉价易得。铁锰复合催化剂制作简单,不会造成二次污染,且催化剂具有磁性,方便回收循环利用^[13]。 MnFe_2O_4 为铁锰复合催化剂的一种,已有研究表明^[9-10,14]: MnFe_2O_4 催化剂具有尖晶石结构, Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 之间的协同作用可大大地增强 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 体系中的电子转移效率,从而产生更多的强氧化性自由基,提高 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 体系对于污染物的降解效果。

本研究首次提出利用双金属催化剂活化 PMS 体系降解 LAS 废水。利用制备的 MnFe_2O_4 活化 PMS 降解 LAS 废水,探究反应体系降解 LAS 的降解效果、影响因素、以及反应动力学,并对反应机理进行分析,为处理阴离子表面活性剂废水的工程应用提供参考。

1 实验部分

1.1 材料与方法

过硫酸氢钾购自上海麦克林生化科技有限公司,浓硫酸(H_2SO_4),氢氧化钠(NaOH),亚甲基蓝(指示剂级),一水合磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$),均购自国药集团化学试剂有限公司。十二烷基苯磺酸钠(LAS 化学纯),六水合氯化铁($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$),一水合硫酸锰($\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)、甲醇、叔丁醇,二氯甲烷均购自汕头市西陇科学股份有限公司。以上试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

1.2 催化剂的制备与表征

将摩尔比为 2:1 的 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶于 600mL 去离子水中,其中 Fe 和 Mn 的浓度保持在 0.15mol/L,然后将其放入油浴锅中,保持温度 80℃,持续加热搅拌 6h。随后向溶液中滴加 8mol/L 的 NaOH 溶液,使溶液 pH 值保持在 11 左右,继续反应 10min 后冷却至室温。再用去离子水重复多次洗涤所产生的沉淀物,直至上清液为中性。最后将沉淀放入表面皿中,真空干燥 12h 后,便可得到铁锰复合催化剂(MnFe_2O_4)。

使用场发射扫描电子显微镜(FESEM)(Tescan Mira3Zeiss Merlin Compact)来表征 MnFe_2O_4 催化剂的形态和结构,并配备 OxfordX-MAX 能量色散 X 射线光谱仪(EDS)。通过 X 射线粉末衍射仪(XRD)(D8advance Bruker)表征催化剂的晶体结构,使用 Nicolet iS50 光谱仪(Thermo Scientific)进行衰减全反射-傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)分析。反应前后催化剂中的 Fe、Mn 的价态变化利用 X 射线光电电子能谱(XPS)(Thermo Scientific Escalab 250Xi)进行分析。

1.3 实验方法

取 100mL 一定浓度的十二烷基苯磺酸钠溶液于 250mL 的烧杯中,然后加入一定量制备好的 MnFe_2O_4 催化剂和一定量的 PMS,打开磁力搅拌器进行反应,并同时计对反应进行计时。在室温(298K)下,反应一定时间后,取出一定量的反应液测量其中 LAS 的剩余浓度。利用亚甲基蓝分光光度法测定水样中的 LAS 浓度,并同时计算降解率。每组设置 3 个平行样取平均值。

1.4 分析方法

LAS 的测定方法为在 652nm 波长下,用紫外-可见分光光度计测定吸光度,通过标准曲线换算成浓度值。并根据方程 $Q=(C_0-C_t)/C_0\times 100\%$ 计算其降解效率。式中:Q 为 LAS 降解效率, C_0 为 LAS 的初始浓度(mg/L), C_t 为取样测定时的 LAS 浓度(mg/L)。运用准一级反应动力学分析不同条件下 LAS 的降解速率,准一级反应动力学方程为 $dC/dt=-kC$,其中 t 为反应时间(h), $C=C(t)$ 为 t 时刻 LAS 浓度(mg/L),k 为降解速率常数(h^{-1})。

2 结果与讨论

2.1 MnFe_2O_4 的表征

如图 1(a)和(b)所示,从 SEM 照片中,可以看出 MnFe_2O_4 催化剂分散均匀,呈现颗粒状,只有少量发生团聚现象,粒径大小约为 1 μm 。同时,通过 EDS 图谱可以看出催化剂的主要元素组成为 Fe、Mn、O 3 种元素,并且 Fe、Mn 之间的比例约为 2.2:1,基本与投加量相一致。如图 1(c)所示,从 XRD 图中可以看出所有特征衍射峰的位置和尖晶石相 MnFe_2O_4 的标准图谱(JCPDS No.10-0319)相一致。说明成功制备了具有尖晶石结构的 MnFe_2O_4 催

化剂.并且,在 XRD 的图谱中未发现其他杂峰的存在,说明了制备的 MnFe_2O_4 催化剂中无其它杂质,纯度较高.如图 1(d)所示,在 1630 和 3410cm^{-1} 处分别有 2 个明显的 $-\text{OH}$ 吸收峰,前者对应催化剂吸附水的弯曲振动,后者对应催化剂吸附水中的 $-\text{OH}$ 的伸缩振动^[15].在 1410cm^{-1} 处的特征吸收峰

对应于金属氧化物上 $-\text{OH}$ 的变形振动^[16].而在 480 和 586cm^{-1} 处的 2 个吸收峰可分别对应于 $\text{Mn}-\text{O}$ 键和 $\text{Fe}-\text{O}$ 键的四面体的伸缩振动,在 480cm^{-1} 处的峰是指 Mn^{2+} 在八面体位点中的伸缩振动,而在 586cm^{-1} 处是指 Fe^{3+} 在四面体位置中的固有伸缩振动^[16].

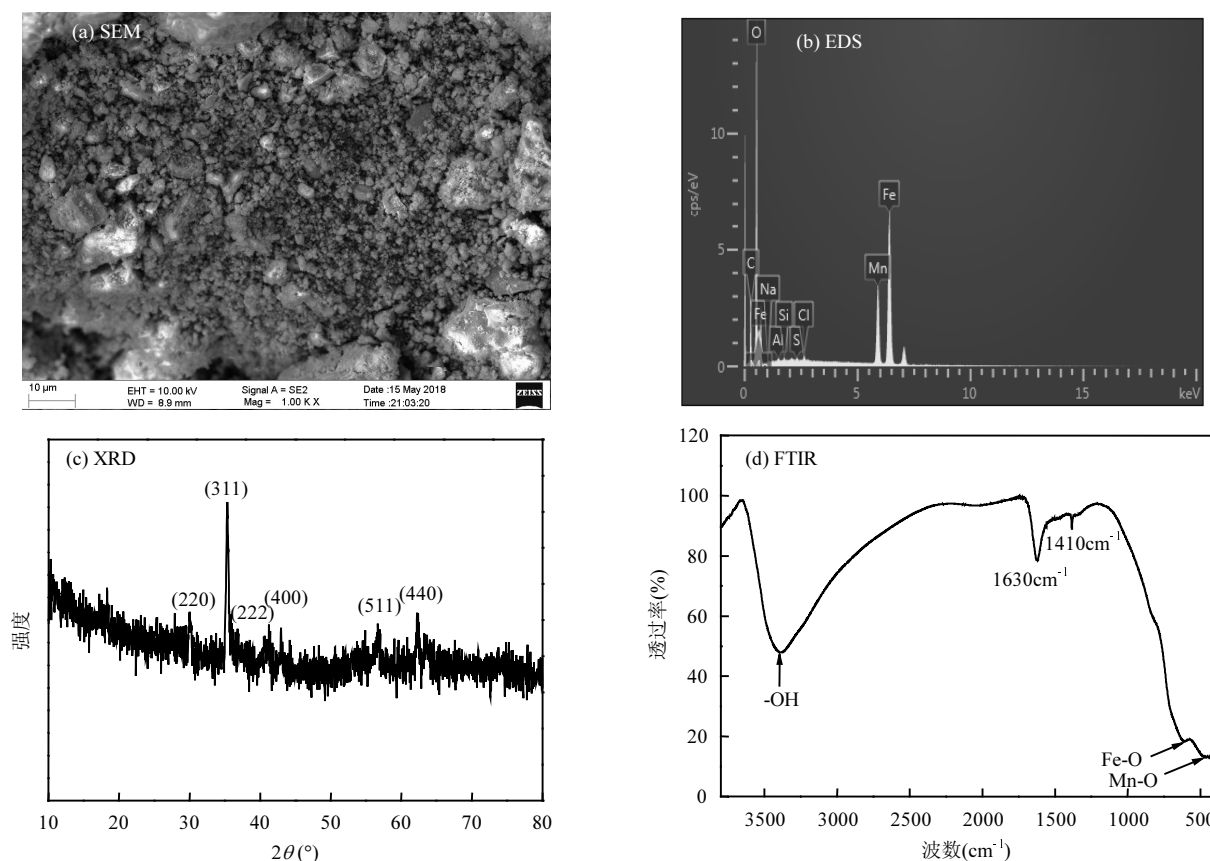


图 1 MnFe_2O_4 催化剂的 SEM、EDS、XRD、FTIR 图谱

Fig.1 SEM、EDS、XRD and FTIR spectra of the MnFe_2O_4 catalyst

2.2 不同体系对 LAS 降解效率影响

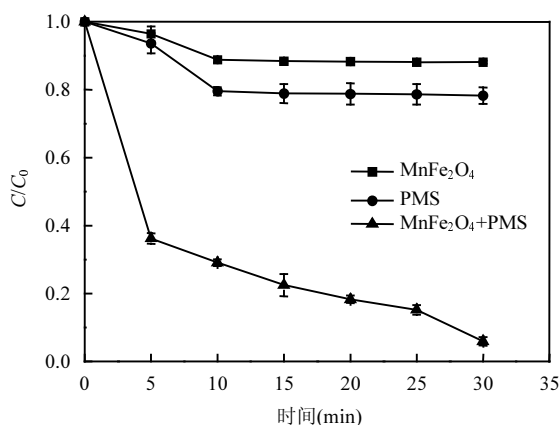


图 2 不同体系中 LAS 的降解效率

Fig.2 The degradation efficiency of LAS in different systems

在 LAS 初始浓度为 80mg/L 、pH 值为 7、催化剂投加量为 2.0g/L 、PMS 浓度为 2.5mmol/L 的条件下,考察了 LAS 在不同体系下的降解效率.如图 2 所示,在 MnFe_2O_4 或 PMS 单独存在时,LAS 在 30min 内的降解率只有 12%和 22%.而当 MnFe_2O_4 和 PMS 同时存在时,在 30min 内 LAS 的降解率可达到 94.1%,远大于 MnFe_2O_4 或 PMS 单独存在时 LAS 的降解率.

2.3 催化剂的投加量对 LAS 降解效率的影响

在 LAS 初始浓度为 80mg/L 、pH 值为 7、PMS 投加量为 2.5mmol/L 的条件下,考察 MnFe_2O_4 的不同投加量对 LAS 降解效率的影响,如图 3(a)所示.根据图 3(a)的结果拟合得到动力学影响为图 3(b),动力学参数见表 1.结果表明, MnFe_2O_4 活化 PMS 降解 LAS

过程符合准一级反应动力学过程.

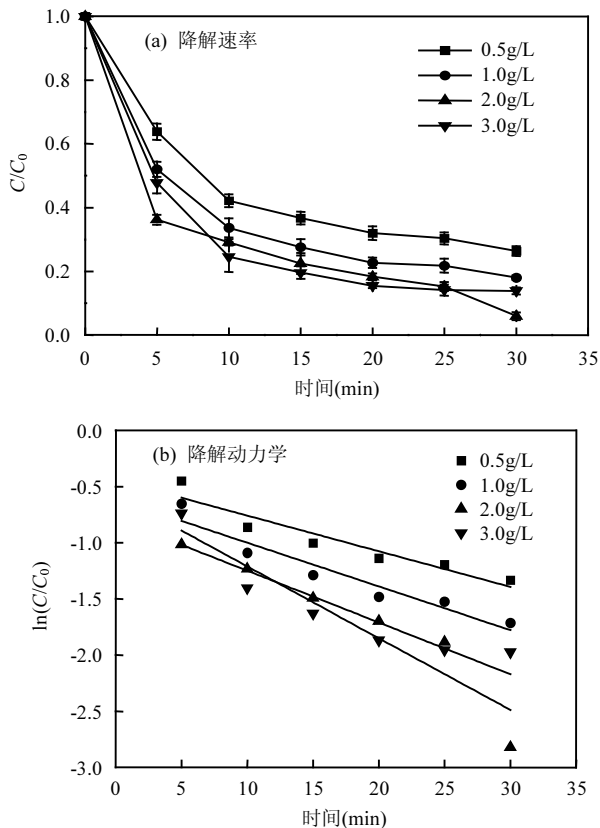


图3 不同催化剂投加量对LAS降解效率和降解动力学的影响

Fig.3 Effects of different catalyst dosage on degradation efficiency and degradation kinetics of LAS

表1 不同催化剂投加量下LAS降解的动力学速率常数
Table 1 The reaction rate constant of LAS degradation at different catalyst dosage

MnFe ₂ O ₄ 投加量(g/L)	<i>k</i> (min ⁻¹)	<i>R</i> ²
0.5	0.095	0.948
1.0	0.117	0.960
2.0	0.192	0.940
3.0	0.138	0.911

当催化剂的投加量为 0.5g/L 时,LAS 的降解速率常数为 0.095min⁻¹,降解效率为 73.7%,逐渐提高催化剂的投加量至 2.0g/L 时,LAS 的降解速率常数上升至 0.192min⁻¹,降解效率也上升至 94.1%.当催化剂的投加量继续增加至 3.0g/L 时,LAS 的降解速率常数并未继续升高,而是略微下降到 0.138min⁻¹,降解效率也下降到 86.1%.这可能是由于当催化剂投加量较低时(低于 2.0g/L),随着催化剂投加量的逐渐增加,溶液中参与活化反应的活性位点增加,生成更多

强氧化性的 SO₄⁻·,从而不断提高了 LAS 的降解效率.而催化剂投加量继续加大时(高于 2.0g/L),溶液中的催化剂颗粒会过多而发生团聚现象,导致催化剂的比表面积降低^[17],活性位点减少,LAS 的降解效率被抑制.

2.4 PMS 的浓度对 LAS 降解效率的影响

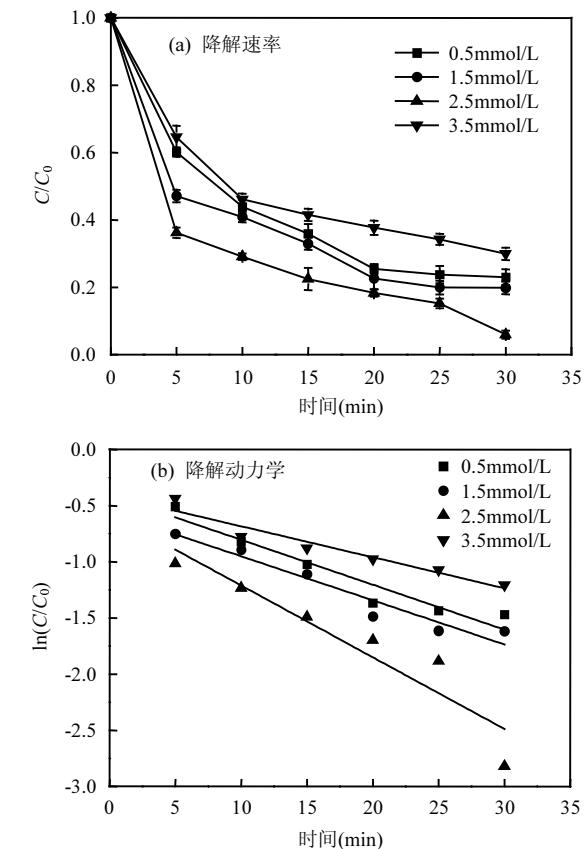


图4 不同PMS的浓度对LAS降解效率和降解动力学的影响
Fig.4 Effects of different PMS concentration on degradation efficiency and degradation kinetics of LAS

在 LAS 初始浓度为 80mg/L、pH 值为 7、MnFe₂O₄ 投加量为 2.0g/L 的条件下,考察 PMS 的不同浓度对 LAS 降解效率的影响,如图 4(a)所示.根据图 4(a)的结果拟合得到动力学影响为图 4(b),动力学参数见表 2.结果表明:当 PMS 浓度为 0.5mmol/L 时,LAS 的降解速率常数为 0.120min⁻¹,LAS 的降解效率为 77.1%.逐渐提高 PMS 的浓度至 2.5mmol/L 时,LAS 的降解速率常数上升至 0.192min⁻¹,降解效率也提高至 94.1%.当继续提高 PMS 的浓度,LAS 的降解速率常数以及降解效率并未出现进一步的提升,而是反而出现了大幅度的下降.这是因为当 PMS 的浓度过高时,溶液中会生成大量的自由基,自由基

之间会发生相互反应,猝灭生成的自由基,导致体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 量变少.同时溶液中的 HSO_5^- 也会消耗生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,并生成氧化能力较弱的 $\text{SO}_5^{\cdot-}$.^[18-19],反应如方程式(1)~(2)所示.

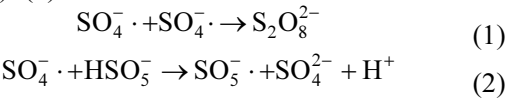


表 2 不同 PMS 投加量下 LAS 降解的动力学速率常数
Table 2 The reaction rate constant of LAS degradation at different PMS concentration

PMS 浓度(mmol/L)	$k(\text{min}^{-1})$	R^2
0.5	0.120	0.962
1.5	0.118	0.969
2.5	0.192	0.940
3.5	0.083	0.964

2.5 LAS 初始浓度对降解效率的影响

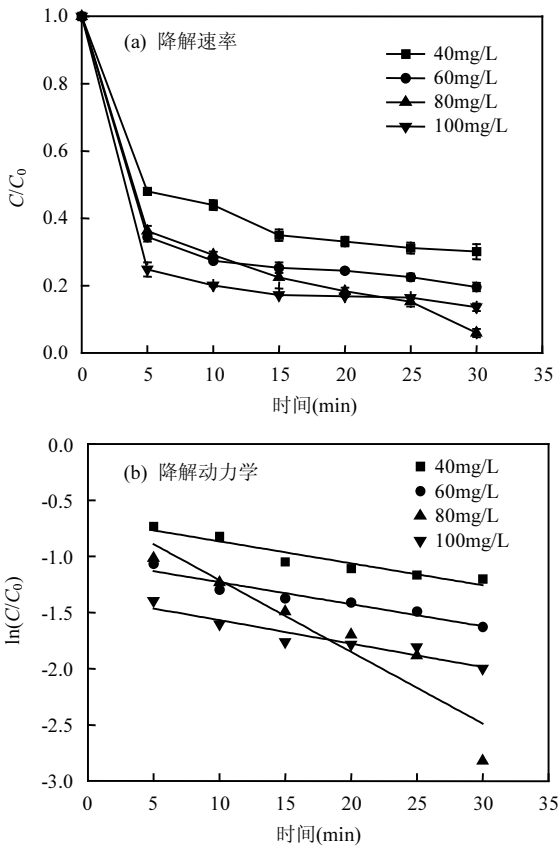


图 5 不同 LAS 初始浓度对 LAS 降解效率和降解动力学的影响

Fig.5 Effects of different LAS concentration on degradation efficiency and degradation kinetics of LAS

在 pH 值为 7, MnFe_2O_4 投加量为 2.0g/L, PMS 的浓度为 2.5mmol/L 的条件下,考察不同 LAS 初始浓度对降解速率的影响,如图 5(a)所示,根据图 5(a)的

结果拟合得到动力学影响为图 5(b),动力学参数见表 3.结果表明:当 LAS 的初始浓度 40mg/L 时,LAS 的降解速率常数为 0.0587min^{-1} ,LAS 的降解效率为 69.9%.逐渐提高 LAS 的初始浓度至 80mg/L 时,LAS 的降解速率常数上升至 0.192min^{-1} ,降解效率为 94.1%.而当 LAS 的初始浓度继续上升至 100mg/L 时,LAS 的降解速率常数以及降解效率并未继续上升而是出现了下降的趋势.LAS 的降解速率常数下降至 0.0624min^{-1} ,降解效率下降为 86.4%.这是因为当 LAS 的初始浓度较低时(低于 80mg/L),LAS 初始浓度的提升会增加自由基与 LAS 接触,提高体系中自由基的利用率,从而使得降解速率逐渐上升.而当 LAS 的初始浓度较高时(高于 80mg/L),随着 LAS 浓度的增加会导致更多的 LAS 分子吸附在催化剂表面,覆盖了催化剂的活性位点,从而降低了自由基的产量^[11,20].

表 3 不同 LAS 初始浓度下 LAS 降解的动力学速率常数
Table 3 The reaction rate constant of LAS degradation at different LAS concentration

LAS 浓度(mg/L)	$k(\text{min}^{-1})$	R^2
40	0.0587	0.956
60	0.0589	0.965
80	0.1920	0.940
100	0.0624	0.951

2.6 初始 pH 值对 LAS 降解效率的影响

在 LAS 初始浓度为 80mg/L, MnFe_2O_4 投加量为 2.0g/L, PMS 的浓度为 2.5mmol/L 的条件下,考察不同初始 pH 值对 LAS 的降解效率的影响,如图 6 所示,动力学参数见表 4.从图中可以看出,当初始 pH 值为 3 时,LAS 的降解速率常数为 0.176min^{-1} ,降解效率为 87.3%.当 pH 值调至中性时,LAS 的降解速率常数上升到 0.192min^{-1} ,降解效率提高到 94.1%.当 pH 值继续提高至 11 时,LAS 的降解速率常数降低至 0.042min^{-1} ,降解效率也明显降低至 31.5%.因此 pH 值为中性时,LAS 的降解效果最好.这是因为在初始 pH 值为 3.0 时, H^+ 的增加会抑制催化剂的表面活性,阻碍了铁锰之间的离子循环,降低了 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的协同作用^[21],从而使得 LAS 的降解效率下降.但是,高的初始 pH 值会使得催化剂表面上产生金属氧化物沉淀,催化剂表面的活性位点被遮盖^[21],降低了 MnFe_2O_4 催化剂的活性,从而减少了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 产生量.

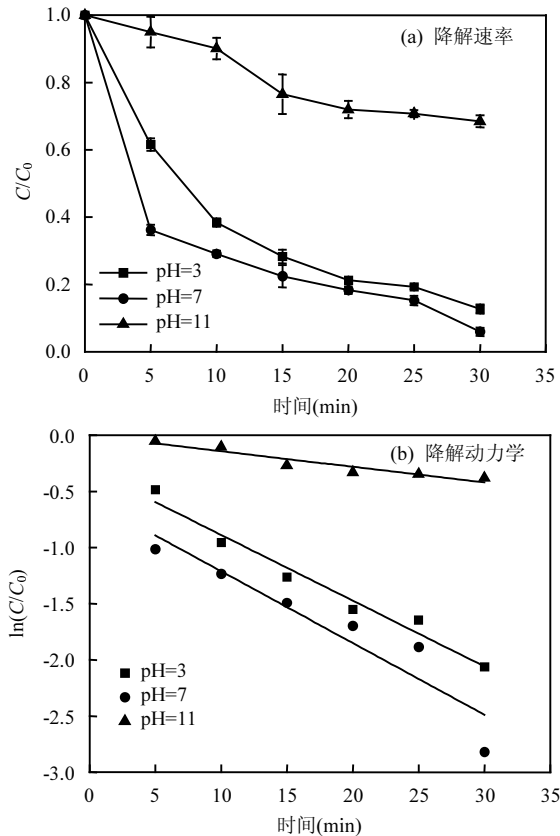


图6 不同初始pH对LAS降解效率和降解动力学的影响
Fig.6 Effects of different initial pH on degradation efficiency of LAS and degradation kinetics

表4 不同初始pH值下LAS降解的动力学速率常数
Table 4 The reaction rate constant of LAS degradation at different initial pH value

pH 值	$k(\text{min}^{-1})$	R^2
3.0	0.176	0.985
7.0	0.192	0.940
11.0	0.042	0.950

2.7 降解过程中COD的变化分析

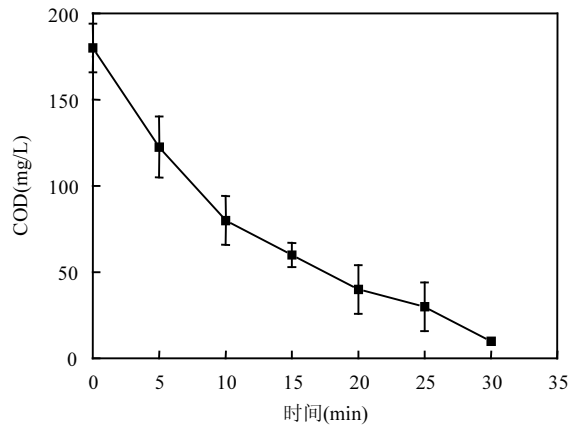
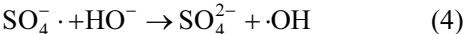
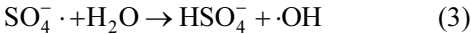


图7 LAS降解过程COD变化曲线
Fig.7 The COD change curve of LAS degradation process

在LAS初始浓度为80mg/L,MnFe₂O₄投加量为2.0g/L,PMS的浓度为2.5mmol/L,初始pH值为7的条件下,探究在MnFe₂O₄/PMS体系降解LAS的过程中COD的变化,如图7所示.可以发现,溶液的COD随着反应时间的进行逐渐降低,在30min时COD的去除率可达到90%以上,这一结果与LAS的浓度变化基本一致.因此MnFe₂O₄/PMS体系对COD和LAS都具有较高的去除效率.

2.8 自由基种类和反应机理分析

研究表明^[22],在过渡金属/PMS体系中,一般存在3种不同的自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 以及 $\text{SO}_5^{\cdot-}$.但 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 的氧化性较弱,对污染物没有明显的降解作用.因此,体系中主要起到氧化降解作用的是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 之间的相互转化机理如方程式(3)~(4)^[23]:



叔丁醇(TBA)与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率常数分别为 $k_{\text{OH/TBA}}=3.8\times10^8\sim7.6\times10^8$ 和 $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{TBA}}=4\times10^5\sim9.1\times10^5$,两者相差约1000倍;甲醇(Me)与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率常数分别为 $k_{\text{OH/Me}}=1.2\times10^9\sim2.8\times10^9$ 和 $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{Me}}=1.6\times10^7\sim7.7\times10^7$,两者相差约100倍^[24-25],说明两种自由基和甲醇反应速率相差不大,可以用来鉴别 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的存在,而叔丁醇与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率相差较大,且 $k_{\text{OH/TBA}}$ 远大于 $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{TBA}}$,可以用来判断 $\cdot\text{OH}$ 的作用^[26].

为了分析在MnFe₂O₄活化PMS降解LAS过程中起主要作用的自由基的种类.在LAS初始浓度为80mg/L,pH值为7,MnFe₂O₄投加量为2.0g/L,PMS浓度为2.5mmol/L的条件下,向体系中加入甲醇和叔丁醇,两者浓度均为100mmol/L,作为不同自由基的猝灭剂.实验结果如图8所示,当体系中加入叔丁醇作为 $\cdot\text{OH}$ 的猝灭剂时,对LAS的降解无明显抑制作用,说明体系中 $\cdot\text{OH}$ 对LAS的降解几乎无贡献.但是,体系加入甲醇后,对LAS的降解出现明显的抑制作用,LAS降解效率大幅度下降,说明体系中起主要氧化作用的自由基为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

根据所得的实验结果,可以推测相应的反应机理.Mn²⁺主要存在于MnFe₂O₄催化剂中的八面体位置上,Mn²⁺首先与PMS反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,Mn²⁺转化为Mn³⁺,Fe²⁺与PMS之间也发生类似的反应.另外,Fe²⁺

可以将生成的 Mn^{3+} 还原为 Mn^{2+} , 从而实现了锰离子的再生, 体现了铁锰之间的协同作用, 并且大大地加强了金属离子活化 PMS 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的效率 (如反应 (5)~(11) 所示)^[27-28]. 图 9 为反应前后催化剂的 XPS 能谱图, 可以看出反应前的催化剂中 $\text{Mn}2\text{p}3/2$ 的峰位于 642.2 和 640.8 eV 处, 分别是 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 的结合能峰, 其中 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 的百分比分别为 54.3% 和 45.7%^[29]. 反应前的催化剂中 $\text{Fe}2\text{p}3/2$ 的能谱图在 710.5 和 711.9 eV 处的 2 个结合能峰, 分别是 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的峰且百分比分别为 32.5% 和 67.5%. 从反应后的 $\text{Mn}2\text{p}3/2$ 的能谱图, 可以看出在 643.4 eV 出现新的 Mn^{4+} 的结合能峰, 并且 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 的峰均削弱, 这表明 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 均在催化剂的表面参与了氧化还原反应^[30]. 同时从反应后的 $\text{Fe}2\text{p}3/2$ 能谱图, 可以得到 Fe^{2+} 的比例从 32.5% 上升到 34.2%, 这是因为催化剂中的 Fe^{3+} 在反应后部分被还原为 Fe^{2+} . 反应后 Mn^{4+} 的出现和 Fe^{2+} 比例的增加都表明了 MnFe_2O_4 催化剂活化 PMS 的过程中存在 Fe 和 Mn 之间的电荷转移^[28]. 因此, Fe 和 Mn 之间存在协同作用, 以促进 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的循环效率, 从而提高了

MnFe_2O_4 催化剂对于 PMS 的活化效率.

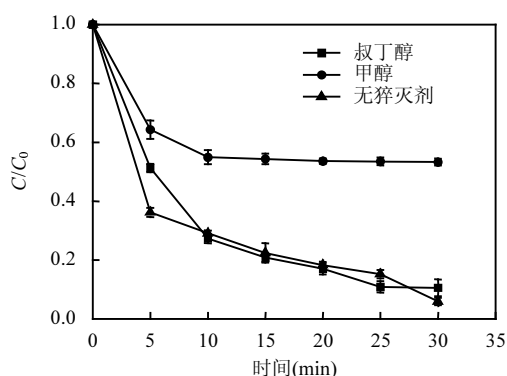
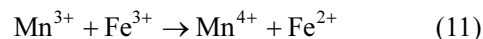
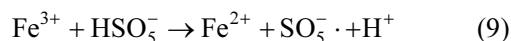
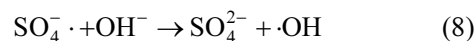
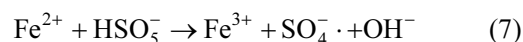
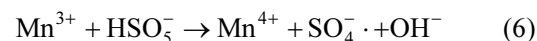
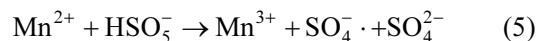


图 8 自由基猝灭剂对 LAS 降解效率的影响

Fig.8 Effect of radical quencher on LAS degradation efficiency

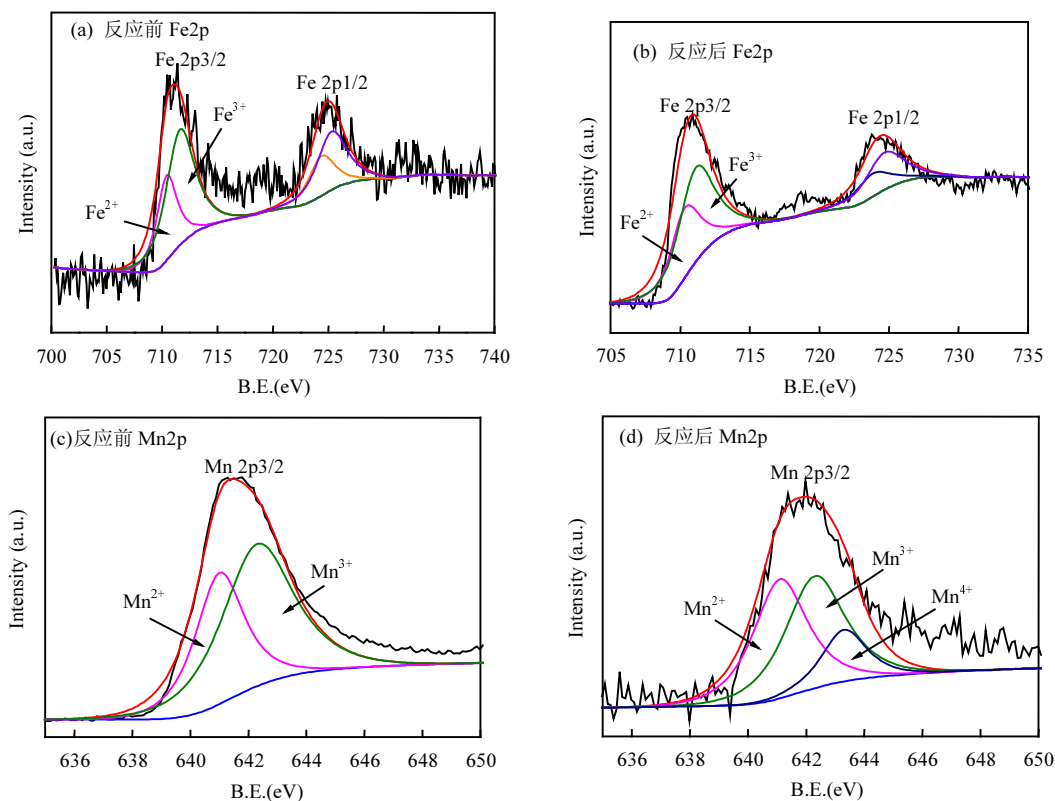


图 9 催化剂反应前后 Fe2p 和 Mn2p 的 XPS 谱图

Fig.9 The XPS spectra of Fe2p and Mn2p in catalyst before and after the reaction

3 结论

3.1 采用共沉淀法制备了铁锰双金属 MnFe_2O_4 催化剂,用于活化 PMS 降解水中阴离子表面活性剂 LAS.相比于单独的 MnFe_2O_4 催化剂体系和单独 PMS 体系具有更好的降解效果.

3.2 最佳反应条件为:LAS 初始浓度为 80mg/L、 MnFe_2O_4 催化剂投加量为 2.0g/L、PMS 的浓度为 2.5mmol/L、初始 pH 值为 7.0,反应时间为 30min,LAS 初始浓度为 80mg/L 时,降解效率可达 94.1%,且 LAS 的降解过程符合准一级反应动力学,COD 去除率可达到 90%以上.

3.3 MnFe_2O_4 /PMS 体系中起主要氧化降解作用的自由基为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,反应前后催化剂的 XPS 能谱图显示,Fe 和 Mn 的协同作用提高了 MnFe_2O_4 催化剂对 PMS 的活化效率.

参考文献:

- [1] 孙 硕,潘忠稳,周 杨,等.一种新型双子阴离子表面活性剂的合成及增溶性能评价 [J]. 精细石油化工, 2017,34(2):44-48.
Sun S, Pan Z W, Zhou Y, et al. The synthesis of a novel gemini anionic surfactant along with the evaluation of its solubilization performance [J]. Speciality Petrochemicals, 2017,34(2):44-48.
- [2] 张 婷,冯辉霞,张 娟,等. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 类芬顿法处理阴离子表面活性剂废水的试验 [J]. 净水技术, 2013,32(2):39-42.
Zhang T, Feng H X, Zhang J, et al. Experiment of Fenton -Like $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ Reaction Process for Treatment of Wastewater with Anionic Surfactant [J]. Water Purification, Technology, 2013,32(2): 39-42.
- [3] 张成武,李天一,廉静茹,等. Fe(II) 活化 O_2 高级氧化降解罗丹明 B 染料 [J]. 中国环境科学, 2018,38(2):560-565.
Zhang C W, Li T Y, Lian J R, et al. Study on degradation of rhodamine B by advanced oxidation based on O_2 activation by Fe(II) [J]. China Environmental Science, 2018,38(2):560-565.
- [4] 田凯勋,杨 超,肖 泉,等.超声强化零价铁/过硫酸钾体系降解 2,4,6-三氯苯酚废水 [J]. 中国环境科学, 2017,37(10):131-136.
Tian K X, Yang C, Xiao Q, et al. Degradation of 2,4,6-TCP in an ultrasound-enhanced zero-valent iron/potassium persulfate system [J]. China Environmental Science, 2017,37(10):131-136.
- [5] 赵进英,张耀斌,全 燮,等.加热和亚铁离子活化过硫酸钠氧化降解 4-CP 的研究 [J]. 环境科学, 2010,31(5):1233-1238.
Zhao J Y, Zhang Y B, Quan X, et al. Sodium Peroxydisulfate Activation by Heat and Fe(II) for the Degradation of 4-CP [J]. Environmental Science, 2010,31(5):1233-1238.
- [6] 林天来,刘秀峰,黄灿克.光源强度对 UV 活化过硫酸盐降解甲基叔丁基醚效果的影响研究 [J]. 环境与可持续发展, 2017,32(5):103-105.
Lin T L, Liu X F, Huang C K. Effect of Light Intensity on UV-assisted Persulfate Degradation of MTBE [J]. Environment and Sustainable Development, 2017,32(5):103-105.
- [7] 陈 平,王 晨,王 瑶.过渡金属强化 $\text{FeS}/$ 过硫酸钾体系降解甲基橙废水 [J]. 工业用水与废水, 2018,49(4):17-21.
Chen P, Wang C, Wang Y. Methyl orange wastewater degradation by transition metal strengthening $\text{FeS}/$ potassium persulfate system [J]. Industrial Water & Wastewater, 2018,49(4):17-21.
- [8] 钟美娥,李 季,龚道新,等.均相 $\text{Co(II)}/$ PMS 体系对二氯喹啉酸的降解特性研究 [J]. 中国环境科学, 2015,35(11):3282-3287.
Zhong M E, Li J, Gong D X, et al. Degradation characteristics of quinclorac in homogeneous $\text{Co(II)}/$ PMS system [J]. China Environmental Science, 2015,35(11):3282-3287.
- [9] Dong Z Y, Zhang Q, Chen B Y, et al. Oxidation of bisphenol A by persulfate via $\text{Fe}_3\text{O}_4-\alpha-\text{MnO}_2$ nanoflower-like catalyst: Mechanism and efficiency [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,357:337-347.
- [10] 董正玉,吴丽颖,王 霁,等.新型 $\text{Fe}_3\text{O}_4@-\alpha-\text{MnO}_2$ 活化过一硫酸盐降解水中偶氮染料 [J]. 中国环境科学, 2018,38(8):3003-3010.
Dong Z Y, Wu L Y, Wang J, et al. Novel $\text{Fe}_3\text{O}_4@-\alpha-\text{MnO}_2$ activated peroxymonosulfate degradation of azo dyes in aqueous solution [J]. China Environmental Science, 2018,38(8):3003-3010.
- [11] Deng J, Feng S F, Ma X, et al. Heterogeneous degradation of Orange II with peroxymonosulfate activated by ordered mesoporous MnFe_2O_4 [J]. Separation & Purification Technology, 2016,167:181-189.
- [12] Khan A, Liao Z, Yong L, et al. Synergistic degradation of phenols using peroxymonosulfate activated by $\text{CuO}-\text{Co}_3\text{O}_4@-\text{MnO}_2$ nanocatalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017,329:262-271.
- [13] Vignesh R H, Sankar K V, Amaresh S, et al. Synthesis and characterization of MnFe_2O_4 nanoparticles for impedometric ammonia gassensor [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2015,220:50-58.
- [14] Ye P, Wu D M, Wang M Y, et al. Coating magnetic CuFe_2O_4 nanoparticles with OMS-2 for enhanced degradation of organic pollutants via peroxymonosulfate activation [J]. Applied Surface Science, 2018,428:131-139.
- [15] Ma Z, Zhao D, Chang Y, et al. Synthesis of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@-\text{Mn}-\text{Co}$ oxide core-shell nanoparticles and their excellent performance for heavy metal removal [J]. Dalton Transactions, 2013,42(39):14261-14267.
- [16] Tang W, Su Y, Li Q, et al. Superparamagnetic magnesium ferrite nanoadsorbent for effective arsenic (III, V) removal and easy magnetic separation [J]. Water Research, 2013,47(11):3624-3634.
- [17] Xu L, Xu C, Zhao M, et al. Oxidative removal of aqueous steroid estrogens by manganese oxides [J]. Water Research, 2008,42(20): 5038-5044.
- [18] Liu J, Zhao Z, Shao P, et al. Activation of peroxymonosulfate with magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{MnO}_2$ core-shell nanocomposites for 4-chlorophenol degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2015,262:854-861.
- [19] 徐朋飞,郭怡秦,王光辉,等.紫外活化过硫酸盐对甲基橙脱色处理实验研究 [J]. 环境工程, 2017,35(11):58-61.
Xu P F, Guo Y Q, Wang G H, et al. Experimental study on UV-activated persulfate for decolorization of methyl orange wastewater [J]. Environmental Engineering, 2017,35(11):58-61.
- [20] Xu L, Wang J. A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011,186(1):256-264.
- [21] Leng Y Q, Guo W L, Shi X, et al. Degradation of Rhodamine B by

- persulfate activated with Fe_3O_4 : Effect of polyhydroquinone serving as an electron shuttle [J]. Chemical Engineering Journal, 2014,240:338–343.
- [22] 张乃东,张曼霞,孙 冰.硫酸根自由基处理水中甲基橙的初步研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2006,38(4):636–638.
- Zhang N D, Zhang M X, Sun B. Preliminary study on processing methyl orange in the water with sulfate radical anion method [J]. Journal Harbin Institute Of Technology, 2006,38(4):636–638.
- [23] Wu L Y, Zhang Q, Hong J M, et al. Degradation of Bisphenol A by persulfate activation via oxygen vacancy-rich $\text{CoFe}_2\text{O}_4-x$ [J]. Chemosphere, 2019,221:412–422.
- [24] Wan Z, Wang J L. Degradation of sulfamethazine using $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ /reduced graphene oxide hybrid as Fenton-like catalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017,324:653–664.
- [25] Lei Y, Chen C S, Tu Y J, et al. Heterogeneous Degradation of Organic Pollutants by Persulfate Activated by $\text{CuO-Fe}_3\text{O}_4$: Mechanism, Stability, and Effects of pH and Bicarbonate Ions [J]. Environmental Science & Technology, 2015,49:6838–6845.
- [26] 姚淑华,马锡春,李士凤.秸秆生物炭活化过硫酸盐氧化降解苯酚 [J]. 中国环境科学, 2018,38(11):168–174.
- Yao S H, Ma X C, Li S F. Straw biochar activated persulfate oxidation and degradation of phenol [J]. China Environmental Science, 2018, 38(11):168–174.
- [27] Goyal A, Bansal S, Singhal S. Facile reduction of nitrophenols: Comparative catalytic efficiency of MFe_2O_4 , (M=Ni, Cu, Zn) nano ferrites [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014,39(10): 4895–4908.
- [28] Wan Z, Wang J L. Degradation of sulfamethazine using $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ /reduced graphene oxide hybrid as Fenton-like catalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017,324:653–664.
- [29] Khan A. Highly efficient $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2$ -500nanocomposite for peroxymonosulfate activation: comprehensive investigation of manganese oxides [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018,6: 1590–1600.
- [30] Zhao Z W, Zhao J H, Yang C. Efficient removal of ciprofloxacin by peroxymonosulfate/ $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ catalytic oxidation system [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,327:481–489.

致谢: 本实验的所有实验工作全部都在福建省工业废水生化处理工程技术研究中心完成,并得到了华侨大学分析测试中心在 FTIR 测定上给予的支持,在此表示感谢.

作者简介: 余月城(1995-),男,安徽芜湖人,硕士研究生,主要从事水污染控制工程研究.

《中国环境科学》2011~2014 年发表的论文中 20 篇入选“领跑者 5000”提名论文

《中国环境科学》2011~2014 年发表的论文中有 20 篇入选“精品期刊顶尖论文平台——领跑者 5000”提名论文。“领跑者 5000(F5000)”平台由中国科学技术信息研究所于 2013 年建设,旨在集中展示中国精品科技期刊上发表的最高端的学术研究成果,将与国际和国内重要检索系统链接,扩大论文影响.该平台将与汤森路透公司合作,拟利用 WOK 国际检索系统平台,与 SCI 数据库在同一平台内实现文献链接和国际引文检索,在更大范围内向世界科技同行展示和推广中国最重要的科研成果.提名论文均为 2011~2014 年在学科领域内被引率排名居前的论文.本次环境学科共有 65 篇文章入选“领跑者 5000”提名论文.