



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202105024

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

李广英, 杜敏洁, 谈成英, 等. 锰铁氧体活化 PMS 降解双酚 A 的过程机制[J]. 环境工程学报, 2021, 15(9): 2952-2962.

LI Guangying, DU Minjie, TAN Chengying, et al. Mechanism of BPA degradation in a system of peroxymonosulfate activated by a Mn/Fe bimetallic oxide catalysts[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(9): 2952-2962.

锰铁氧体活化 PMS 降解双酚 A 的过程机制

李广英¹, 杜敏洁¹, 谈成英¹, 关海刚¹, 陈荣志^{2,*}

1. 青海省生态环境规划和环保技术中心, 西宁 810007

2. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049

第一作者: 李广英(1973—), 女, 学士, 高级工程师。研究方向: 水污染控制等。E-mail: lgy8174809@hotmail.com

*通信作者: 陈荣志(1983—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 水污染控制技术。E-mail: crz0718@ucas.ac.cn

摘 要 针对污水处理厂的出水中检测出了未代谢药物、内分泌干扰物等生物难降解有机物的问题, 通过制备 Mn/Fe 双金属氧化物催化剂 MnFeO, 并耦合过一硫酸盐(PMS)构建了基于 PMS 活化的高级氧化体系, 以降解废水中的 BPA。结果表明, 由于活化位点丰度的提升, 所构建体系的氧化性能随着催化剂投加量的增加而增加; 过高的 PMS 浓度会触发体系的自淬灭效应, 从而导致污染物降解性能降低; 该体系在不同 pH 条件下均表现出了良好的污染物降解性能, 由于 PMS 稳定性的变化, 弱碱性环境可显著提升体系的氧化性能。催化剂在循环使用过程中的催化性能有明显衰减, 但可通过在空气气氛中的煅烧实现性能恢复。顺磁共振分析和自由基淬灭实验结果表明, 体系中产生的自由基与单线态氧是 PMS 分解形成的主要活性物种; 而电化学分析结果表明, 污染物与 MnFeO-PMS 复合体之间存在直接电子传递过程, 通过活性物种与直接电子传递过程实现了有机污染物的降解。以上研究结果可为锰铁双金属氧化物活化 PMS 提供参考。

关键词 高级氧化; 过一硫酸盐; 锰铁氧体; 过程机制; 降解

近年来, 污水处理厂的出水, 甚至再生水中, 均检测出了未代谢药物、内分泌干扰物等生物难降解有机物^[1]。虽然其浓度较低, 但在大水量排放的情况, 其在环境中会不断积累, 存在一定的生态风险^[2]。其中, 以双酚 A(bisphenol A, BPA) 为代表的一类内分泌干扰物最为典型^[3]。由于塑料制品的广泛应用, BPA 已经在野生动物和人体中被大量发现。因此, 对于该类污染物的深度处理受到了广泛的关注。大量研究者通过吸附^[4]、膜分离^[5]等物化方法尝试对 BPA 进行针对性去除, 取得了较好的效果。然而, 这些方法通常存在去除效率低、操作复杂等缺点。因此, 开发高效的 BPA 去除技术迫在眉睫。

高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs)是一种通过氧化剂产生强氧化性的活性自由基, 将难降解有机物直接矿化或分解成无毒小分子的水处理技术。该技术近年来在水处理领域得到越来越广泛的研究和应用, 其中以芬顿工艺最为常见^[6-7]。在该工艺体系中双氧水在特定 pH 环境下, 被 Fe²⁺活化而产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 通过其极强的氧化性实现水中难降解有机物的降解或矿化。但芬顿技术存在化学污泥产量大、氧化性能相对不足的问题^[8]。此外, 芬顿氧化通常要求酸

收稿日期: 2021-05-06; 录用日期: 2021-07-05

基金项目: 青海省重大科技专项(2018-SF-A4)

性反应环境, 这在实际生产应用中极大增加了工艺的复杂程度, 限制了其推广应用。为了解决这些问题, 基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的高级氧化技术成为近年来极具潜力的生物难降解污染物的处理技术。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可通过活化过一硫酸盐(peroxymonosulfate, PMS)和过硫酸盐产生(peroxydisulfate, PDS)。由于其具有较宽的pH适用范围、较高的氧化还原电位(2.5~3.1 V), 因此, 展现出了优于芬顿氧化技术的良好性能^[9]。大量研究表明, 通过过渡金属^[10]、紫外线^[11-12]、热^[13]、超声等过程^[14], 可以显著活化过硫酸盐从而实现对有机物的降解。其中, 过渡金属活化由于不需要外加能量而成为主流的研究方向。

相对于均相过渡金属反应体系, 采用非均相催化剂活化PMS具有能够抑制金属离子溶出、不易造成二次污染等优点。其中, 铁氧体 MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}$ 等)是最广泛使用的催化剂之一。在不同的过渡金属铁氧体中, 钴铁氧体在活化PMS过程中表现出了最佳的催化性能^[15]。但由于钴本身具有生物毒性, 溶出到污水中易产生二次污染, 这使得毒性较低的锰成为了一个良好的替代选择^[16]。有研究表明, 铁锰氧化物中铁的存在可以显著增强体系对有机物和PMS的吸附作用, 从而为锰进一步活化PMS并降解污染物提供先决条件^[17]。同时, 铁的存在亦可一定程度上抑制锰的溶出, 使催化剂具有良好的稳定性。因此, 制备锰铁氧体, 使其活化过硫酸盐用于有机物的降解的可行性较高。值得注意的是, 在过渡金属氧化物活化PMS的过程中, 通常认为体系产生的大量自由基与一定量的单线态氧是实现污染物降解的主要途径。然而, 有机物与过渡金属氧化物表面吸附态PMS之间是否存在直接电子传递作用, 并导致其对污染物降解产生贡献, 尚缺乏相关报道。

本研究通过水热法合成了基于Mn/Fe的双金属有机框架材料, 通过对其进行适宜的热处理, 制备了传质效率良好的锰铁氧体催化剂。通过场发射扫描电镜、X射线衍射分析, X射线光电子能谱等手段对所制备催化剂的基础物化性质进行了详细的表征, 并使其耦合PMS构建了非均相的硫酸根自由基高级氧化体系, 用于目标污染物BPA的降解。实验中考察了催化剂投加量、氧化剂投加量、pH对降解效果的影响, 并通过顺磁共振、自由基淬灭实验、电化学分析等手段, 对过程机理进行了深入分析。

1 材料与方法

1.1 实验原料

乙酰丙酮铁($(\text{Fe}(\text{acac})_3)$)、对苯二甲酸($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$)、四水合氯化锰($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、过硫酸氢钾复合盐(Oxone, $\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$)、双酚A(BPA)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)等试剂均购于上海麦克林公司(分析纯)。无水乙醇、甲醇、乙腈等色谱纯有机溶剂均购于赛默飞公司。实验用水均出自Milli-Q超纯水系统。

1.2 实验方法

1) 催化剂的制备与表征。本实验采用水热法与煅烧法耦合制备催化剂。具体方法如下: 将1 mmol 乙酰丙酮铁、1.67 mmol 对苯二甲酸、0.5 mmol 四水合氯化锰溶于15 mL乙醇和25 mL DMF的混合溶液中, 并在室温下不断搅拌直至全部溶解; 将混合溶液转移到高压反应釜并放入烘箱, 在120 °C条件下反应12 h; 水热反应结束后自然冷却至室温, 将产物离心分离并使用甲醇清洗3次, 然后在60 °C烘箱中烘干得到锰铁双金属有机框架材料(Mn/Fe-MOFs); 将该材料在马弗炉中以10 °C每分钟升温速率升至450 °C并煅烧1 h(空气气氛), 结束后冷却至室温即可得到催化剂。

2) 实验仪器。本研究使用Quanta FEG, 250场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察催化剂的微观形貌, 使用Rigaku Ultimate IV型X射线衍射仪(XRD)进行催化剂晶相分析, 利用Thermo Fisher K-Alpha型X射线光电子能谱(XPS)分析催化剂反应前后其组分价态环境变化, V-sorb 2800P型孔径

分析仪分析催化剂的比表面积, 使用 Bruker EMXmicro-6/1 电子顺磁共振 (EPR) 鉴别体系中的活性氧物种的类型, 使用 Nicolet iS50 型傅里叶红外光谱仪分析 PMS 在催化剂表面的吸附行为 (ATR-FTIR)。催化剂活化 PMS 过程的电化学行为通过电化学工作站 (CHI660E) 进行分析, 分析过程采用三电极模式。其中饱和甘汞电极作为参比电极, 铂电极作为对电极, 碳玻电极作为工作电极, 电解质采用 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸钠溶液。

3) BPA 降解实验。BPA 降解实验在 100 mL 玻璃烧杯中进行, 反应前, 首先使用 HNO_3 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 或 NaOH ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 将 BPA 溶液 pH 调节至 6.5。将不同投加量的催化剂加入到 BPA 溶液的烧杯中, 放入超声清洗器中超声分散 10~15 s, 使催化剂完全均匀分散于溶液。然后向溶液中加入 PMS 激发氧化反应, 反应过程中采用磁力搅拌器缓慢搅拌, 搅拌速率约 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在预设的时间间隔进行取样, 每次取样量为 1 mL, 使用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤样品, 而后加入 1.5 mL 高效液相色谱取样瓶中, 并立即用 0.5 mL 甲醇进行淬灭。常规实验中, 反应过程均在水浴中完成, 反应温度为 $(25 \pm 0.5) ^\circ\text{C}$, BPA 浓度为 $40 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, PMS 浓度为 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂投加量为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH 为 6.5 ± 0.1 。影响因素分析实验中, 仅改动单个反应条件并保持其他条件相同, 以分析其对最终结果的影响。

所取水样在 2 h 内使用超高效液相色谱进行测定, 流动相采用水和乙腈混合液 (乙腈体积比为 40%), 流速为 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 检测波长为 278 nm, 柱温控制为 $35 ^\circ\text{C}$ 。表观降解动力学常数由式 (1) 计算获得。

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{\text{app}} t \quad (1)$$

式中: C_0 为初始浓度, $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; C_t 为 t 时刻浓度, $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; t 为时间, min; k_{app} 为表观动力学常数。

2 结果与讨论

2.1 催化剂物化性质分析

使用 FESEM 对所制备 Mn/Fe-MOFs 和煅烧所得催化剂的形貌和基本组分进行分析。由图 1 可以看出, 所制备 Mn/Fe-MOFs 具有纺锤状微观形貌, 尺寸不均一, 常见尺寸为 $2 \sim 6 \mu\text{m}$ 。通过热处理得到的催化剂形貌如图 1(b) 所示, 可见通过热处理后, Mn/Fe-MOFs 的微观形貌发生了很大的变化, 其纺锤结构保留度较低, 形成了大量针状催化剂。这表明, 在 Mn/Fe-MOFs 的煅烧过程中, 其

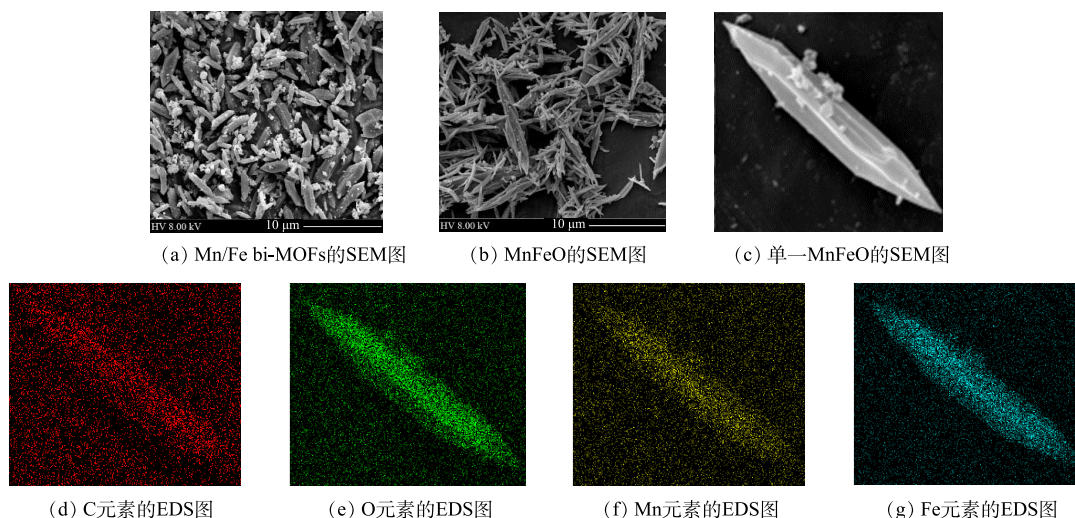


图1 锰铁双金属有机框架材料以及 MnFeO 催化剂的场发射电镜图片与元素面扫分析

Fig. 1 FESEM images of Mn/Fe bi-MOFs and MnFeO with mapping

中的碳组分在空气中氧分子的存在下转化为二氧化碳,使得 MOFs 中残余的金属离子转化为氧化物。EDX-mapping 分析结果表明,催化剂中 Mn、Fe 元素较为均匀地分布于材料表面,且 Mn、Fe 元素分布与 O 元素高度重叠,表明形成了锰铁复合氧化物。此外,EDX-mapping 分析结果也表明,催化剂中残余有少量的 C 元素,说明 450 °C 没有使 MOFs 中的碳元素完全燃烧。

使用 XRD 分析进一步确认了合成催化材料的物相,结果如图 2 所示。所制备催化剂在 2θ 为 17.99° 、 30.02° 的衍射峰对应 MnFe_2O_4 的 (111) 和 (202) 晶面, 42.52° 、 56.19° 、 64.79° 的衍射峰分别对应 MnFe_2O_4 的 (400)、(511) 和 (531) 晶面。此外,基于 XRD 衍射信号还可分析出 Fe_2O_3 的存在。因此,可推断所制备催化剂主要成分为 MnFe_2O_4 与 Fe_2O_3 (MnFeO)。能谱分析结果进一步确认了 MnFeO 中各元素的原子浓度,其中氧、碳、锰和铁原子浓度分别为 43.05%、10.75%、10.70% 和 32.51%,表明催化剂中金属元素均已氧化物形式存在,这与 XRD 分析结果高度一致。 N_2 吸附/脱附分析结果表明,所制备催化剂 BET 表面积为 $33.9 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,平均孔径为 16.2 nm,孔体积为 $0.092 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。

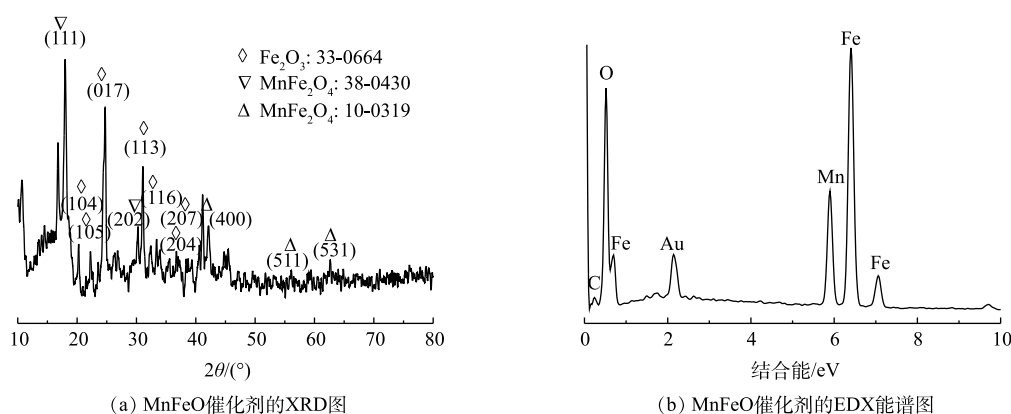


图 2 MnFeO 催化剂 XRD 分析与 EDX 能谱分析

Fig. 2 XRD analysis of MnFeO and element concentration of MnFeO

2.2 PMS 活化降解 BPA 中的影响因素

1) 催化剂投加量的影响。由图 3(a)可知,在无 PMS 投加情况下 (T 为 $(25\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 、BPA 为 $40 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PMS 为 $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 MnFeO 投加量为 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 pH_0 为 6.5 ± 0.1),约有 18.2% 的 BPA 被去除,这表明 MnFeO 具有一定的 BPA 吸附性能。在 PMS 存在情况下,当 MnFeO 投加量为 $0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,60 min 内 BPA 降解率为 75%。而随着 MnFeO 投加量增加,BPA 的催化效果显著增强。该现象是由于催化剂投加量的增加显著提升了反应体系中催化活性位点的丰度,使得催化剂对 PMS 的吸附性能增强,该过程强化了催化剂与 PMS 的接触几率,从而使体系产生的氧化性物种数量显著增加^[18-19]。而当催化剂的用量增加到 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,BPA 在 20 min 内达到完全降解。使用一级动力学(式(1))反应分析不同投加量下的表观反应动力学常数,可以发现表观反应速率常数 k_{app} 随着催化剂浓度的增加而增加,当催化剂投加量为 0.05、0.1、0.2 和 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时(其他条件不变),对应的表观动力学常数 k_{app} 分别为 0.023 8、0.061 9、0.082 8 和 $0.224 2 \text{ min}^{-1}$ 。通过反应速率常数与催化剂投加量相关性分析可以发现,反应速率与投加量(d)之间存在 $k_{\text{app}}=0.431 7d-0.006 4$ 的关系,且拟合度 (R^2) 达到 0.988 1。这表明催化剂投加量与催化反应效率提升之间的直接相关。此外,以 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 为投加量的 MnFeO 金属离子溶出液为研究对象,通过溶出液直接活化 PMS 对反应过程的非均相途径贡献进行了分析。结果表明,相同条件下仅 9% 的 BPA 被溶出液降解,表明 MnFeO /PMS 降解 BPA 的过程为 PMS 非均相活化过程。由 ICP 分析结果可见,该条件下 MnFeO 的锰离子溶出量仅为 $37.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而在 MnFeO /PMS 体系中,60 min 后锰离子溶出量为 $61.7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,这

表明 PMS 存在下的弱酸性环境会加速锰离子的溶出。

2) PMS 投加量的影响。通过不同 PMS 投加浓度, 分析相同催化剂投加下的氧化性能表现, 对 PMS 适宜浓度的选择具有较好的参考价值。本研究考察了 PMS 投加量为 $0.2\sim 2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 对 BPA 降解效果的影响 (T 为 $(25\pm 0.5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、BPA 为 $40\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、MnFeO 投加量为 $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 pH_0 为 6.5 ± 0.1)。如图 3(c) 所示, 控制 PMS 浓度对 BPA 的降解行为具有明显的影响。当 PMS 浓度由 $0.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $0.4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 一级动力学常数 k 值由 0.032 5 min^{-1} 升至 0.061 9 min^{-1} , 表明 PMS 浓度的增加强化了传质推动力, 使更多的 PMS 被吸附到催化剂表面并进行了活化, 体系的氧化性得到了大幅的提升。通过该结论可以预测, 当 PMS 浓度进一步升高时, 其氧化性能会得到更高的提升。然而, 进一步研究发现, 当 PMS 浓度提升至 $0.8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其反应速率并未得到上升, 反而有了显著的下降 ($k_{\text{app}}=0.054\text{ 9 min}^{-1}$) 的趋势。相反, 当 PMS 进一步提升至 $2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应速率反而降至 0.036 7 min^{-1} , 与 PMS 为 $0.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时氧化性能的表现基本相同。该结果表明, 体系中存在过量 PMS 时, 对反应具有显著的抑制作用^[19]。进一步分析发现, 过量的 PMS 会淬灭催化剂表面已经产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ (式 (2) 和式 (3)), 生成氧化性较弱的 $\text{SO}_5\cdot^-$, 使氧化性物种产生了一定量的消耗, 导致了污染物降解性能的显著降低^[20]。因此, 选择适宜的 PMS 浓度具有非常重要的实际意义。



3) 初始 pH 影响。pH 是化学反应过程中的一个重要参数, 本研究考察了初始 pH 在 4.0, 6.5 和 10.0 时 MnFeO/PMS 体系对 BPA 的降解情况 ($T=(25\pm 0.5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、BPA 为 $40\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PMS 为 $0.4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、MnFeO 投加量为 $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)。由于 PMS 与催化剂的反应会使溶液 pH 发生显著变化, 因此, 首先通过对照实验分析了不同初始 pH 下, 反应体系 pH 随着 PMS 活化反应的变化。实验结果表明, 在不同初始 pH 下, MnFeO/PMS 体系的 pH 在经历初期的迅速下降以后变得比较平缓 (图 3(e))。其中, 初始 pH 为 4.0 和 6.5 时, 体系 pH 在 30 min 后稳定在 3.5 和 4.9。而初始 pH 为 10.0 时, 30 min 后 pH 降为 8.1, 为弱碱性。BPA 降解实验结果表明 (图 3(d)), 催化剂在较宽 pH 范围内均展现出了的较强降解效果。但通过总结可以发现, 体系对污染物的降解性能随着体系初始 pH 的提高而升高。在初始 pH 为 4.0、6.5、10.0 时, 去除率依次为 85.2% (60 min)、97.8% (60 min) 和 98.8% (40 min), 对应的反应速率常数 k_{app} 依次为 0.029 3 、 0.061 9 和 0.085 7 min^{-1} 。MnFeO 的零电荷点 (pH_{zpc}) 为 6.8^[17]。当体系 $\text{pH}<6.8$ 时, 催化剂表面带正电, 可强化其对 PMS 的吸附; 相反, 当体系 $\text{pH}>6.8$ 时, 催化剂表面负电点位逐步增多。而 HSO_5^- 离子的解离常数 ($\text{p}K_{\text{a}}$) 为 9.4^[21]。在极酸条件下存在形式为 H_2SO_5 , 在碱性条件下其存在形式为 SO_5^{2-} 。有研究^[22]表明, 在酸性条件下 H^+ 的活度显著增加, 会淬灭反应体系中的 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ (式 (4) 和式 (5)), 从而造成活性物种的消耗, 进而对有机物的降解起到抑制作用。同时, 也有研究^[23]表明, 在酸性介质条件下, PMS 具有较高的稳定性, 难以被活化; 而在弱碱性条件下, SO_5^{2-} 更易被活化产生氧化性物种, 从而提升有机物降解效率。另有研究^[24]表明, 弱碱性的条件, 如适宜浓度的 OH^- 与 HCO_3^- 均可独立活化 PMS, 使体系氧化性能得到显著的增加。因此, 适当提高反应体系的初始 pH, 可显著促进体系的催化反应速率, 强化污染物的降解。此外, 对不同 pH 条件下 MnFeO 的锰离子溶出量做了进一步分析。上述结果表明, 当 pH 为 4.0 时, 锰离子溶出量为 $91.7\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 高于中性时的 $37.2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 表明适度增强的酸性条件会导致催化剂稳定性的轻微降低; 而在 pH 为 10.0 时, 溶液中无法检测到锰离子, 表明催化剂在弱碱性条件下非常稳定。





催化剂的循环利用性能, 是其能否持续高效降解有机物的关键指标, 本研究对所制备 MnFeO 催化剂的循环利用性能进行了综合分析。每轮反应条件保持相同, 其中, 温度为 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, BPA 浓度为 $40 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, PMS 浓度为 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, MnFeO 投加量为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH 为 6.5 ± 0.1 ; 每次反应结束后, 使用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜分离催化剂并在 60°C 下烘干备用。如图 3(f) 所示, 可以发现在逐轮的使用过程中, 催化剂的 PMS 活化性能有轻微的衰减, 在第 2 轮中污染物的降解效率为 96%, 在第 3 轮中下降至 80%。这可能是由于催化剂在使用过程中形成的表面羟基吸附了污染物以

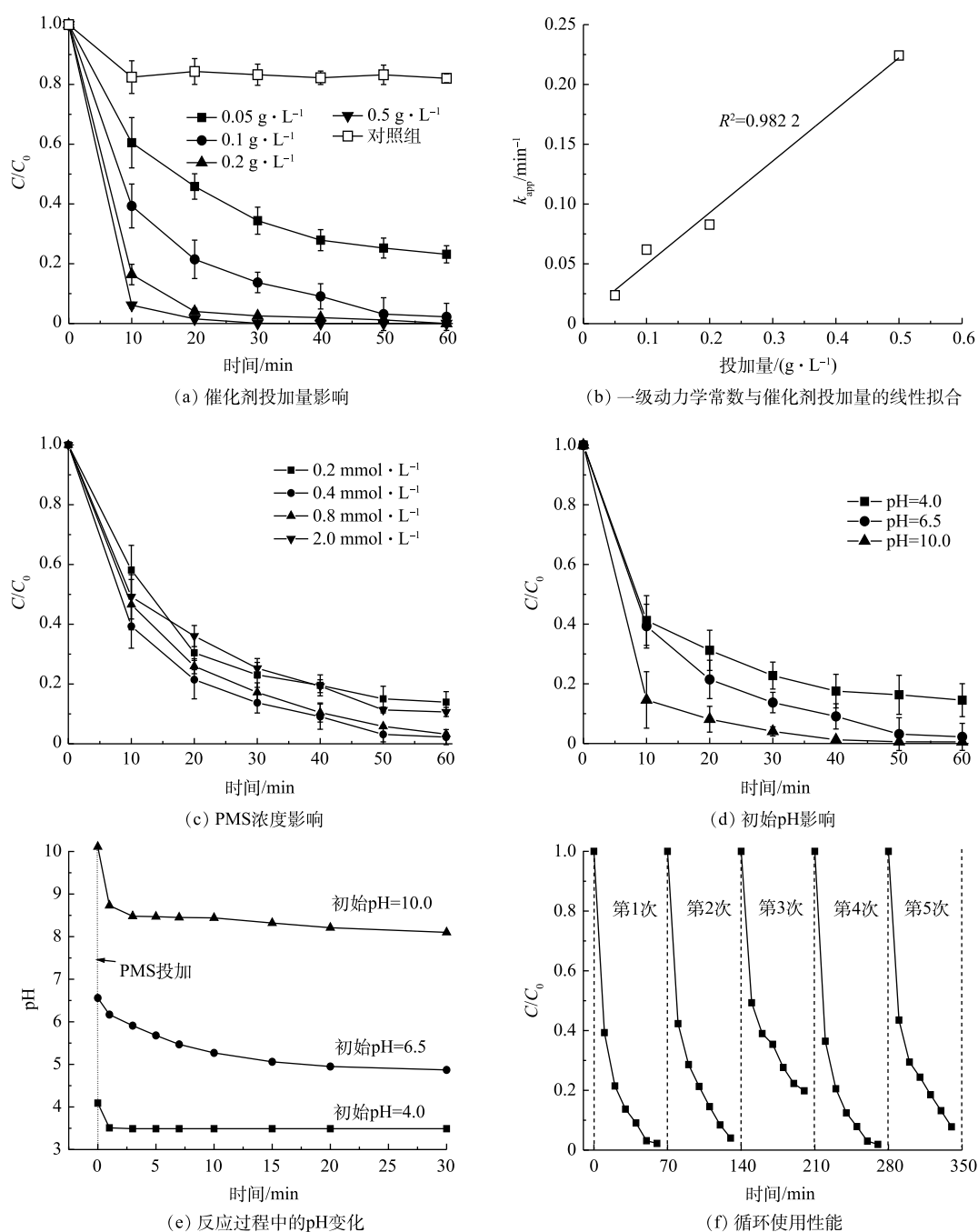


图 3 MnFeO 活化 PMS 降解 BPA 的影响因素分析

Fig. 3 Effects of various reaction conditions on BPA degradation by MnFeO/PMS system

及中间产物,造成了活性位点的覆盖,导致活性位点无法与PMS接触。因此,对使用后的催化剂在450℃条件下进行了再次煅烧。实验结果表明,再次热处理后催化剂的PMS活化性能得到了有效的恢复,BPA降解效率在煅烧后恢复到98.1%,与首轮使用性能基本一致,表明催化剂具有良好的循环利用性能。

2.3 反应机理分析

由前述讨论可知,体系中可能存在的氧化性物种有 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}^{\cdot}$ 和 $^1\text{O}_2$ 等^[25]。因此,使用顺磁共振对反应体系中的活性物种进行了鉴定。通过5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide, DMPO)作为自旋捕获剂,可以有效观察到羟基自由基和硫酸根自由基的信号,表明MnFeO活化PMS过程中存在自由基途径(图4(a))。通过2,2,6,6-四甲基哌啶(2,2,6,6-tetramethylpiperidine, TEMP)作为自旋捕获剂,可直接观察到 $^1\text{O}_2$ 的特征峰(图4(b))。根据峰强度随反应时间的变化可以看出,自由基信号随着反应时间的增加而增强,而 $^1\text{O}_2$ 的信号强度在反应过程中也随着反应时间的增加显著增强,表明在PMS活化过程中不断产生自由基与 $^1\text{O}_2$ 。此外,通过淬灭实验对反应体系过程机制做了进一步分析。叔丁醇(TBA)与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率为 $4 \times 10^5 \sim 9.1 \times 10^5 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$,与 $\text{HO}^{\cdot}$ 的反应速率为 $3.8 \times 10^8 \sim 7.6 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$;由于甲醇包含1个 $\alpha\text{-H}$,使其可以快速的与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}^{\cdot}$ 反应,其与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率为 $3.2 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$,与 $\text{HO}^{\cdot}$ 的反应速率为 $9.7 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[25]。因此,分别使用甲醇和叔丁醇作为淬灭剂并对照污染物降解效果,可初步确定 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\text{HO}^{\cdot}$ 对污染物降解的贡献。结果表明,甲醇表现出了强于叔丁醇的淬灭效应,表明在自由基途径中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\text{HO}^{\cdot}$ 共同对污染物的降解起到了作用(图5(a)),且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 起主要作用。此外,在L-组氨酸作为淬灭剂条件下,初步分析了体系中 $^1\text{O}_2$ 的对污染物的降解行为。结果表明,低浓度L-组氨酸的共存可显著抑制BPA的降解,表明 $^1\text{O}_2$ 对BPA降解的贡献度不可被忽略。

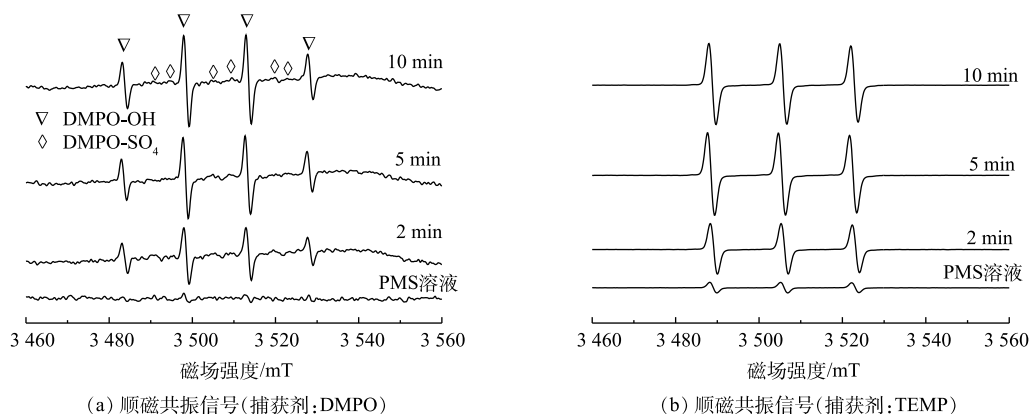


图4 DMPO与TEMP作为自旋捕获剂的顺磁共振分析

Fig. 4 EPR analysis by using DMPO and TEMP as spin trapping agent

在PMS活化过程中,PMS需要首先吸附到催化剂表面,进而通过PMS的断裂产生对应的氧化性物种。ATR-FTIR分析可明显观察到PMS的S—O及S=O特征键(图5(b))。然而,当PMS与MnFeO接触后,可观察到对应特征键的波数发生了蓝移。其中,S=O从 1101.64 cm^{-1} 移动到 1111.76 cm^{-1} ,而S—O从 1244.84 cm^{-1} 移动到了 1251.57 cm^{-1} 。特征波数的蓝移通常是由于PMS被吸附在MnFeO表面,导致其特征键的振动方式发生了变化。对于PMS的活化,自由基的产生通常需要催化剂供出电子,实现PMS中过氧键O—O的断裂^[26]。因此,使用电化学工具对体系中催化剂、PMS以及BPA 3个组分之间的作用关系做了进一步分析。开路电位(OCP)分析结果(图6(a))表明,PMS浓度的增加,使催化剂-PMS复合体的电位有了显著提升,且电位提升效果随着

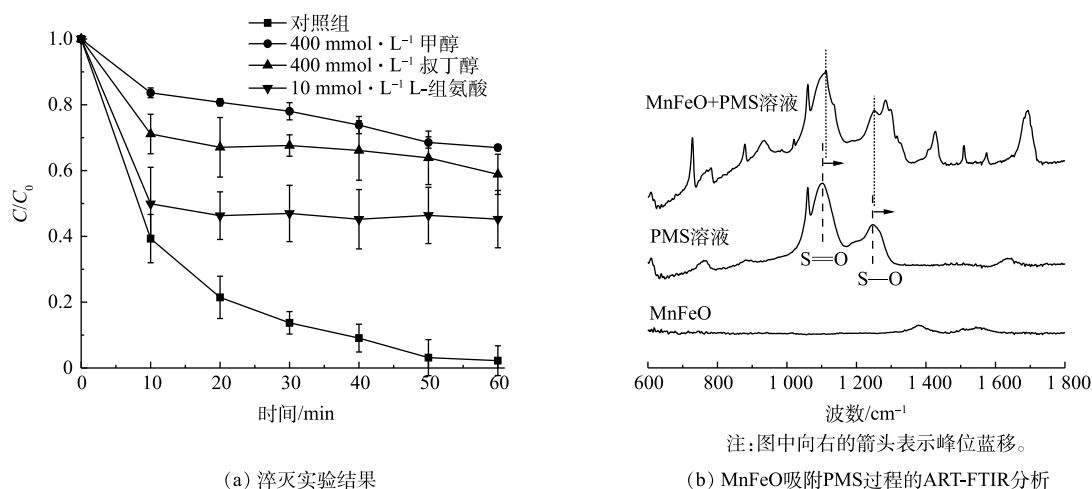


图5 MnFeO-PMS作用方式与活性物种类型分析

Fig. 5 Reaction affinity between MnFeO and PMS, and identification of active oxidation species

PMS浓度的升高而升高。该结果表明, 溶液中的PMS被MnFeO吸附, 吸附态PMS为后续的活化提供了先决条件, 这与ATR-FTIR分析的结果一致。线型伏安(LSV)分析结果表明, 在相同的外电势下, 体系中PMS的投加大幅提高了体系的电流密度, 表明催化剂与吸附态PMS之间存在电子传递过程, 这可能是PMS活化的主要原因(图6(b))。而BPA在MnFeO/PMS体系中的额外引入, 使得体系的电流密度有了一定程度的减弱, 表明BPA与MnFeO-PMS复合体之间存在直接电子传递过程。该现象可能是由于MnFeO/PMS复合体较高的电位具有更强的电子获得能力, 导致吸附态BPA中的电子直接传递到MnFeO-PMS复合体中, 实现了BPA的降解。该过程被*I-t*曲线的分析结果进一步验证。由图6(c)可见, PMS的投加使催化剂界面的电流密度显著降低, 而后续BPA的投加有效降低了电流密度, 导致电子从BPA向MnFeO-PMS复合体的传递, 进而对BPA的降解做出了显著贡献。

基于上述电化学过程分析结果, 使用X射线光电子能谱(XPS)对反应前后催化剂中的元素价态变化进行了直接分析。结果表明, 反应前MnFeO中锰元素的价态形式主要为 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} , 相对含量约为30.48%、46.19%和23.32%(图6(d)); 铁元素的价态主要为八面体位 Fe^{2+} 、八面体位 Fe^{3+} 与四面体位 Fe^{3+} , 其相对含量分别为31.34%、32.49%和36.17%(图6(e))。而反应后, 金属元素的价态分布发生了显著的变化, 其中 Mn^{2+} 的相对含量显著提升至51.29%, 而 Mn^{3+} 的相对含量显著降低。此外, Fe(II) 的总体含量降低至13.32%, 这表明MnFeO中少量的 Fe(II) 也参与了PMS的活化过程; 同时, 反应后表面羟基的含量显著增加。基于此, 可总结出该体系反应机理如下。MnFeO在PMS溶液中首先发生表面羟基化过程(式(6)), 而后羟基化位点吸附溶液中的PMS, 通过催化剂向PMS的电子传递, 形成过氧键的断裂, 并生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (式(7)~式(8))。反应过程中伴随催化剂中低价态锰(Mn^{2+} 和 Mn^{3+})向高态锰的转化(Mn^{3+} 和 Mn^{4+})。需要注意的是, 反应体系中 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的电极电位为1.71 V, $\text{HSO}_5^-/\text{SO}_5^{\cdot-}$ 的电极电位为1.1 V^[27]。因此。在催化体系中, Mn^{3+} 可以与 HSO_5^- 直接反应生成 $\text{SO}_5^{\cdot-}$, 且将 Mn^{3+} 还原为 Mn^{2+} , 实现了催化剂中锰元素价态的II-III-II循环(式(9)), 保证了催化体系中自由基途径的持续进行。催化剂表面局部的OH浓度升高导致PMS分解形成 $^1\text{O}_2$, 从而解释了通过 $^1\text{O}_2$ 实现BPA降解的途径。此外, 吸附态PMS与催化剂共同形成的高电位复合体, 会激活与BPA之间的直接电子传递, 也对污染物的降解起到了一定的作用^[28]。值得注意的是, 由于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的电极电位过低(0.8 V)^[29], 导致 Fe^{3+} 在体系中无法被还原为 Fe^{2+} 。因此, 铁元素价态的II-III-II循环无法在该体系中显著实现, 使得铁元素直接活化PMS的贡献度较低, 但由于其易水解特性, 可能对表面羟基的形成以及对有机物和PMS的吸附有一定的促进作用^[17]。

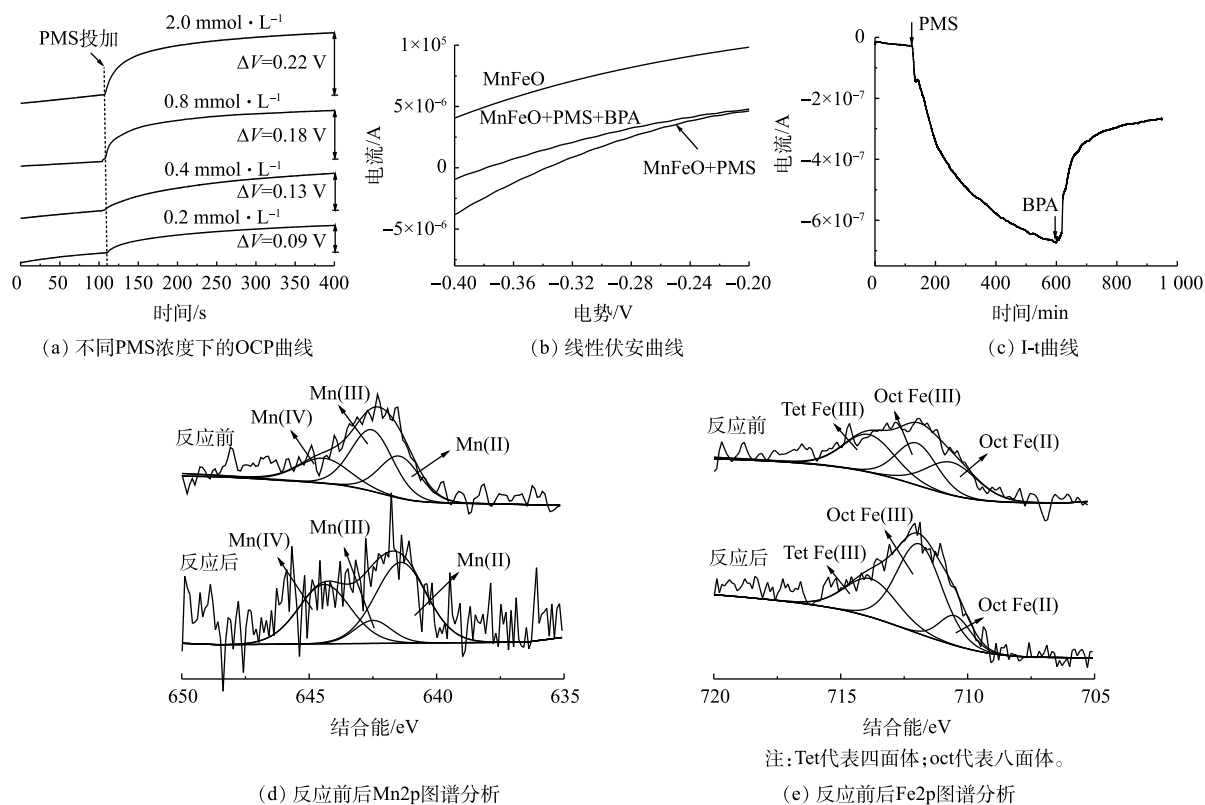
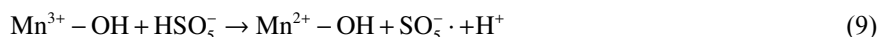
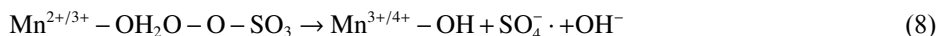
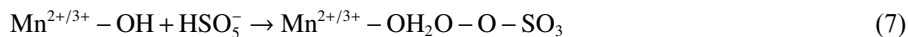


图6 基于电化学以及XPS的PMS活化机理分析

Fig. 6 Mechanism elucidation through quench experiment, electrochemical analysis, and XPS analysis



3 结论

1) 所制备 MnFeO 催化剂在氧化降解水中 BPA 的过程中表现出了较强的 PMS 活化性能, BPA 降解率随着催化剂投加量的增加而升高。

2) PMS 的浓度对体系的氧化性能影响较大, 高于 $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PMS 会触发自淬灭效应, 从而导致体系氧化性能降低。

3) 体系在不同 pH 下均表现出良好的 PMS 活化性能, 弱碱性条件有利于体系氧化性能的提高; 催化剂在连续使用下催化性能有微弱的衰减, 通过简单的煅烧可完全实现催化剂活化性能的恢复。

4) 锰元素供出电子生成的 SO_4^- 以及后续形成的 $\text{HO} \cdot$ 是主要的活性组分, 同时过程中伴随着 ${}^1\text{O}_2$ 的形成; 有机物与吸附态 PMS 之间存在直接电子传递过程并同时实现了有机物的非自由基途径降解, 该现象在类似体系中值得深入探索。

参 考 文 献

- [1] 王培京, 胡明, 孙德智, 等. 再生水补给河道中内分泌干扰物壬基酚变化特征分析[J]. 环境工程学报, 2019, 13(7): 1645-1652.
- [2] 吕琳, 董梦琪, 秦占芬. 低剂量双酚A影响哺乳动物神经发育研究现状及争议[J/OL]. 中国环境科学: 1-14[2021-06-03]. <https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20210324.007>.
- [3] STAPLES C A, DOME P B, KLECKA G M, et al. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A[J]. *Chemosphere*, 1998, 36(10): 2149-2173.
- [4] 毕薇薇, 陈娅, 马晓雁, 等. 磁性有序介孔碳的制备及其对水中双酚A的吸附[J]. 中国环境科学, 2020, 40(11): 4762-4769.
- [5] 童浩, 王荣昌, 夏四清, 等. 膜分离技术处理水中内分泌干扰物的研究进展[J]. 中国给水排水, 2009, 25(2): 509.
- [6] 程爱华, 雷昕钰. 聚硅盐掺杂羟基氧化铁类芬顿催化氧化苯酚[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 817-825.
- [7] 殷洪晶, 崔康平. 微电解/芬顿/蒸发/AO工艺处理丙硫菌唑农药废水[J]. 中国给水排水, 2021, 37(6): 112-116.
- [8] 张泽宇, 鲁智礼, 张堯, 等. 多相芬顿催化剂表面生物膜对去除双酚A的影响及其微生物群落表征[J]. 环境工程学报, 2020, 14(12): 3372-3380.
- [9] 孙雪, 方迪, 周立祥. 热活化过二硫酸盐改善污泥-餐厨垃圾厌氧消化物脱水性能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1417-1423.
- [10] 钟美娥, 李季, 龚道新, 等. 均相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.
- [11] ESLAMI A, HASHEMI M, GHANBARI F. Degradation of 4-chlorophenol using catalyzed peroxymonosulfate with nano-MnO₂/UV irradiation: Toxicity assessment and evaluation for industrial wastewater treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 195: 1389-1397.
- [12] 黄丽坤, 李哲, 王广智, 等. 紫外催化过硫酸盐深度处理垃圾焚烧厂渗滤液[J]. 中国环境科学, 2021, 41(1): 161-168.
- [13] ANTONIOU M G, CRUZ A A D L, DIONYSIOU D D. Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e⁻ transfer mechanisms[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 96(3/4): 290-298.
- [14] 韩文亮, 陈海明, 陈兴童. 改性零价铁降解多溴二苯醚的研究进展[J]. 环境化学, 2017, 36(7): 1474-1483.
- [15] 陈伟, 张宇东, 蔡珺晨, 等. 壳聚糖负载磺化酞菁钴催化过硫酸盐降解甲基橙的研究[J]. 中国环境科学, 2019, 39(1): 157-163.
- [16] 王一凡, 李小蝶, 侯美茹, 等. 锰基氧化物活化过硫酸盐降解水中有机污染物的研究进展[J/OL]. 环境科学研究: 1-13[2021-06-03]. <https://doi.org/10.13198/j.issn.1001-6929.2021.04.02>.
- [17] HUANG G X, WANG C Y, YANG C W, 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.
- [18] QI F, CHU W, XU B. Ozonation of phenacetin in associated with a magnetic catalyst CuFe₂O₄: The reaction and transformation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 552-562.
- [19] DU J, BAO J, LIU Y, et al. Efficient activation of peroxymonosulfate by magnetic Mn-MGO for degradation of bisphenol A[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 320(15): 150-159.
- [20] WANG L, XU H, JIANG N, et al. Trace cupric species triggered decomposition of peroxymonosulfate and degradation of organic pollutants: Cu(III) being the primary and selective intermediate oxidant[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54: 4686-4694.
- [21] BERHANE T M, LEVY J, KREKELER M P S, et al. Adsorption of bisphenol A and ciprofloxacin by palygorskite-montmorillonite: Effect of granule size, solution chemistry and temperature[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 132-133: 518-527.

- [22] HUANG Y H, HUANG Y F, HUANG C I, et al. Efficient decolorization of azo dye reactive black B involving aromatic fragment degradation in buffered Co^{2+} /PMS oxidative processes with a ppb level dosage of Co^{2+} -catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2/3): 1110-1118.
- [23] HUANG Y F, HUANG Y H. Behavioral evidence of the dominant radicals and intermediates involved in bisphenol A degradation using an efficient Co^{2+} /PMS oxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3): 418-426.
- [24] QI C, LIU X, MA J, et al. Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants[J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 280-288.
- [25] XU Y, AI J, ZHANG H. The mechanism of degradation of bisphenol A using the magnetically separable CuFe_2O_4 /peroxymonosulfate heterogeneous oxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 309: 87-96.
- [26] NIE C, DAI Z, LIU W, et al. Criteria of active sites in nonradical persulfate activation process from integrated experimental and theoretical investigations: Boron-nitrogen-co-doped nanocarbon-mediated peroxydisulfate activation as an example[J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, 7: 1899-1911.
- [27] YAO Y, CAI Y, WU G, et al. Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by cobalt manganese oxides ($\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$) for Fenton-like reaction in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 296: 128-137.
- [28] DING D, ZHOU L, KANG F, et al. Synergistic adsorption and oxidation of ciprofloxacin by biochar derived from metal-enriched phytoremediation plants: Experimental and computational insights[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 53788-53798.
- [29] LI X, WANG Z, ZHANG B, et al. $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanocages derived from nanoscale metal-organic frameworks for removal of bisphenol A by activation of peroxymonosulfate[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 788-799.

(责任编辑: 曲娜)

Mechanism of BPA degradation in a system of peroxymonosulfate activated by a Mn/Fe bimetallic oxide catalysts

LI Guangying¹, DU Minjie¹, TAN Chengying¹, GUAN Haigang¹, CHEN Rongzhi^{2,*}

1. Qinghai Ecological Environment Planning and Environmental Protection Technology Center, Xining 810007, China

2. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author, E-mail: crz0718@ucas.ac.cn

Abstract In order to remove the metabolized drugs, endocrine disruptors and some other bio-refractory organic compounds in the effluent of the sewage treatment plant, a Mn/Fe bimetallic oxide (MnFeO) was synthesized to activate peroxymonosulfate (PMS) for the degradation of bisphenol A (BPA). The results showed that the increased catalysts dosage could effectively elevate the BPA degradation efficiency. Excessive addition of PMS would decrease the BPA degradation due to the radical quenching effect caused by PMS. MnFeO /PMS exhibited BPA degradation performance in a wide pH range, where slight basic condition would enhance the BPA degradation performance due to the instability of PMS at basic solution. The activation performance of MnFeO slightly decreased with the consecutively runs, which could be effectively recovered through the calcination of the used MnFeO in air at 450 °C. EPR analysis and quench experiment proved the generation of radicals and singlet oxygen involved in the reaction. It was further revealed that direct electron-transfer from BPA to MnFeO /PMS also contributed to the degradation of BPA. The results of this study provided sufficient information for the Mn/Fe bimetallic oxide activated PMS system.

Keywords AOPs; PMS; manganese ferrite; mechanism; degradation