Vol. 46 No. 7

DOI: 10.13718/j. cnki. xdzk. 2024. 07. 013

干钰霄,曹祺. 生物炭负载铁锰氧化物活化过硫酸氢钾降解罗丹明 B [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2024, 46(7): 127-136.

生物炭负载铁锰氧化物活化 过硫酸氢钾降解罗丹明 B

干钰霄, 曹祺

东南大学 能源与环境学院,南京 211189

摘要:罗丹明 B(Rh B)属于性质相对稳定、难于自我降解、有较大环境风险的有机污染物.为促进 Rh B 的降解 消除,通过溶胶-凝胶法制备了可用于活化过硫酸氢钾(PMS)降解 Rh B 的生物炭负载铁锰双金属氧化物复合材 料(MFC),探究了制备及使用条件对其性能的影响及其主要工作机制,并对其稳定性和重复利用性进行了评价. 结果表明,MFC 的最佳制备条件为:秸秆生物炭、铁锰比 2:1、铁锰与生物炭质量比 1:2、300 ℃煅烧;在室温 下,当 MFC 添加量为 0.3 g/L,PMS 添加量为 3.0 g/L,体系初始 pH 值为 7 时,质量浓度为 0.1 g/L 的 Rh B 的 降解率可在 5 min 内达到 100%.自由基猝灭实验表明,MFC 活化 PMS 降解 Rh B 为自由基反应,且羟基自由 基的作用强于硫酸根自由基.在此实验体系中,CI⁻能促进 Rh B 降解,而 HCO₃⁻和腐植酸则对降解有抑制作 用.该实验制备的 MFC 经 5 次重复使用后在 10 min 对 Rh B 的降解率仍可达到 70.8%,具有良好的稳定性和可重 复利用性.

关键 词:有机污染物;金属氧化物;氧化降解;自由基;降解率
中图分类号: X52
文献标志码: A
文章编号: 1673 - 9868(2024)07 - 0127 - 10



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Degradation of Rhodamine B by Activating Potassium Persulfate with Biochar-loaded Fe-Mn Oxides

GAN Yuxiao, CAO Qi

School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 211189, China

Abstract: Due to its relatively higher stability and poor self-degradability, Rhodamine B displays great environmental risks being an organic pollutant. In order to promote the degradation and elimination of Rho-

收稿日期: 2024-04-25

基金项目: 江苏省"碳达峰·碳中和"科技创新专项基金-农业农村领域重大关键技术攻关项目(BE2022426).

作者简介:干钰霄,硕士研究生,主要从事水体有机污染物的高级氧化技术研究.

通信作者:曹祺,博士,副教授.

damine B, a biochar loaded Fe-Mn oxide composite (MFC) was prepared by a citric acid sol-gel method, which could be used to activate the potassium persulfate to degrade Rhodamine B. The effects of preparation and application conditions on the performance of MFC as well as its major working mechanism and reusability were investigated. The results showed that the optimum preparation conditions of MFC were as follows: straw biochar, Fe-Mn ratio 2 : 1, Fe-Mn to biochar mass ratio 1 : 2, calcination temperature $300 \,^{\circ}$ C. At room temperature, a complete degradation can be achieved for Rhodamine B solution at a concentration of 0.1 g/L in 5 min by applying the following parameters: MFC dose 0.3 g/L, potassium bisulfate dose 3.0 g/L, and the initial pH of reaction system at 7. The free radical quenching experiment showed that the degradation of Rhodamine B in the present work was a free radical reaction, in which the contribution of hydroxyl radical was higher than that of sulfate radical. In this system, the presence of Cl⁻ promotes the degradation of Rhodamine B, while that of HCO₃⁻ and humic acid inhibit the degradation. Upon the recycle of MFC up to 5 times, the degradation rate of Rhodamine B still reached to 70.8% in 10 min, which demonstrated that the MFC prepared in this experiment is of satisfactory for its stability and reusability.

Key words: organic pollutants; metal oxide; oxidative degradation; free radicals; degradation rate

环境有机污染物治理是世界范围内亟待解决的重大难题^[1-2],这些污染物常包括有机染料(如罗 丹明 B、亚甲基蓝、甲基橙等)、有机农药(如吡啶环类物质等)、石油类(如多环芳烃等)、阻燃剂(如 磷酸酯类物质等)、增塑剂(如邻苯二甲酸酯类物质等)等^[3-4].诸如罗丹明 B(Rh B)在内的一些有机污 染物因其自身物理及化学性质相对稳定,能够在自然环境中存在数十年,很难有效自我降解消除,这 不仅构成了巨大的环境风险,而且还会随摄食过程进入生物体内,对生物体健康造成严重威胁^[5].

基于硫酸根自由基的高级氧化技术因其具有优良的选择性和氧化性,常被用于环境有机污染物的降 解,其核心机制是羟基自由基(•OH)和硫酸根自由基(SO₄⁻•)的作用^[6].如 Ikechukwu等^[7]使用过硫酸 盐降解腐植酸获得 80%以上整体降解率,但碱性条件下的降解率(98%)优于酸性条件下的降解率(50%). 进一步研究发现,许多金属元素对过硫酸盐有活化作用,可提高其对有机污染物的降解效率,如 Fe, Co, Cu, Ag, Mn等^[8].在可活化过硫酸盐的金属元素中,Fe 因活化效率高、无污染残留和价格低等优点被广 泛应用^[9].苏冰琴等^[10]利用高温改性钢渣与碱协同活化过硫酸盐降解甲基橙和苯酚,在 25 ℃、pH 值为 7 时 降解率可分别高达 90.5%和 100%.除上述均相降解体系外,使用固相负载材料构建的非均相体系,可在进一 步提高降解效率的基础上有效降低二次污染^[11].研究发现,碳基材料一方面因较强的吸附性能可以稳定自由 基并强化其降解作用^[12],另一方面其巨大的比表面积可为降解反应提供大量活性反应位点^[13].再者,碳基材 料与金属元素复合可提升后者的分散性并降低其可萃取性,这不仅能提高其活化效率,还可以减少其浸出污 染,如 Ouyang等^[14]成功地合成了活化过硫酸盐降解处理有机污染物的纳米磁铁矿生物炭复合材料.但总体 来看,可用于活化过硫酸盐降解有机污染物的金属氧化物-生物炭复合材料的研究相对较少.基于此,本研究 采用溶胶-凝胶法制备生物炭负载铁锰双金属氧化物复合材料(MFC),以 Rh B 为目标污染物,研究其制备条 件、使用条件对活化过硫酸氢钾(PMS)的降解反应的影响,并探究其工作机制和稳定性.

1 材料与方法

1.1 实验材料

秸秆生物炭、竹生物炭、椰壳生物炭购自河南平顶山市绿之源有限公司;六水合氯化铁(FeCl₃·

6H₂O)、四水合氯化锰(MnCl₂•4H₂O)、氯化钠(NaCl)、氨水(NH₃•H₂O)、叔丁醇[(CH₃)₃COH]、碳酸氢钠(NaHCO₃)、无水乙醇购自国药集团化学试剂有限公司;柠檬酸、PMS购自中国阿拉丁工业有限公司;RhB购自天津化学试剂研究所有限公司;腐植酸(HA)购自上海麦克林生化科技股份有限公司;去离子水为实验室纯水机自制;上述试剂均为分析纯.

1.2 实验方法

1.2.1 MFC 制备

MFC 复合材料的制备使用溶胶-凝胶法^[9].取 0.01 mol FeCl₃ • 6H₂O 和 0.005 mol MnCl₂ • 4H₂O 置 于烧杯中,用去离子水在室温下溶解后,加入 0.015 mol 柠檬酸和 0.015 mol NaCl,室温下搅拌 1 h 后用氨 水调节 pH 值到 7.0.取 1.67 g 生物炭在去离子水中超声分散 30 min 后加入上述溶液,并在 100 ℃条件下 加热搅拌至形成黏性凝胶.将形成的凝胶置于马弗炉中在 300 ℃煅烧 1 h,产物冷却后研磨并用去离子水 洗涤,在 60 ℃烘箱中干燥 8 h 得到成品 MFC.分别将生物炭、负载铁生物炭、负载锰生物炭、同时负载铁 和锰生物炭以及锰铁混合物煅烧后的产品用 BC,FC,MC,MFC 和 MF 表示.通过改变制备条件制备不同铁 锰比、不同生物炭种类、不同煅烧温度及不同生物炭含量的 MFC.

1.2.2 MFC 表征

利用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)对上述制备获得的 MFC 进行表征. SEM 测试 利用 ZEISS Sigma 300 电子显微镜进行.取少量待测粉末样品于离心管中,加入无水乙醇,室温超声 5~ 10 min 后取少量液体滴在硅片上干燥,安置好样品后抽真空,加速电压 3 kV,放大倍数 5 000 倍. XRD 利用 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪进行.将粉末样品加入到玻璃样品架凹槽中,使松散样品粉末略 高于样品架平面,取载玻片轻压样品表面,保持样品表面均匀平整且与框架平面一致并刮去多余样品.测 试参数如下:单色 Cu 靶 Kα 辐射(λ=1.541 8 Å),电压和电流分别为 40 kV 和 300 mA.在 10°~80°范围内 以 10 °/min 的速度进行 20 扫描.

1.2.3 Rh B 降解效率评价

配制 100 mL 质量浓度为 0.1 g/L 的 Rh B 溶液, 加入 0.03 g 的 MFC, 恒温水浴加热搅拌, 分散均匀 后加入 0.3 g 的 PMS 置于室温下反应, 在 2 min 反应时间间隔下取 3.0 mL 样品立即用孔径 0.45 μ m 的膜 过滤,测定在 554 nm 处的吸光度,并根据标准曲线确定 Rh B 含量.吸光度采用紫外可见分光光度计测 试,型号 UV-2401PC, 购自日本 Shimadzu 公司.机制探讨实验时,取 100 mL 0.1 g/L 的 Rh B 溶液(pH 值为 7.0),分别按 3.0 g/L 和 0.3 g/L 剂量加入 PMS 和 MFC 后,立即加入过量乙醇或异丙醇(自由基猝 灭剂)10 mL 后置于室温下反应. Rh B 降解程度用 C_t/C_0 表示, C_0 为 Rh B 的初始质量浓度(g/L); C_t 为 降解 t 时刻后 Rh B 的残留质量浓度(g/L).采用伪一级反应动力学模型来拟合 MFC 对 Rh B 的降解过程, 模型方程为 $\ln C_t/C_0 = -k_{obs}t$, k_{obs} 为伪一级动力学反应速率常数.

1.2.4 MFC 重复利用性评价

取 100 mL 0.1g/L Rh B 溶液(pH 值为 7.0),加入 0.3g和 0.03g的 PMS 和 MFC 后,置于室温 (25 ℃)下反应至吸光值恒定不变,测定 Rh B 降解程度.测定后回收样品,将其离心 10 min,沉淀并 用去离子水反复洗涤后在 100 ℃条件下热风干燥获得回收 MFC.向回收的 MFC 中加入 100 mL 0.1 g/L Rh B 溶液(pH 值为 7.0)和 0.3g PMS 后置于室温下反应至吸光值恒定不变,再次测定 Rh B 降解程度,连 续重复 4 次.

1.2.5 数据处理方法

所有实验均进行3次重复,实验结果用 Excel 2016 软件进行处理,采用平均值±标准偏差表示,图表

采用 Origin 2022 及 Photoshop 2024 进行制作,用 Origin 2022 进行方差分析和曲线拟合,采用 LSD 进行 多重比较,显著水平为 *p* < 0.05.

2 结果与分析

2.1 MFC 表征及活化性能

利用秸秆生物炭为原料制备获得的 BC,MC,FC,MFC 样品的 SEM 图如图 1 所示.未负载金属氧化物的秸秆生物炭(图 1a)为疏松多孔状结构.当生物炭负载锰金属氧化物(图 1b)、铁金属氧化物(图 1c)、铁锰双金属氧化物(图 1d)后呈现表面带有细小颗粒的结构.颗粒的尺寸大约为 50~200 nm,应为金属氧化物颗粒.这些金属氧化物颗粒在复合材料中分散分布,生物炭作为载体有效抑制了其在煅烧过程中的团聚现象,这能为降解反应提供更多的活性位点,有利于提高降解效率.



a. 秸秆生物炭



b. 负载锰金属氧化物



c. 负载铁金属氧化物



d. 负载铁锰双金属氧化物

图 1 BC 和不同 MFC 样品的 SEM 图

利用秸秆生物炭为原料制备获得的 BC,MF,MFC 的 XRD 图如图 2 所示. BC 有 3 个衍射峰,其位置与 MF 和 MFC 衍射峰的位置不同.对于 MF 和 MFC,它们都在 33.3°, 35.7°和 54.2°的 20 处出现明显的主要 衍射峰.将其与 Fe₂O₃(pdf \ddagger 14-0557)和(Fe_{0.67} Mn_{0.33})OOH(pdf \ddagger 89-8104)标准卡片比对,可以发现 MF 和 MFC 所显示的衍射峰与标准卡片的特征衍射峰一致,3 个主要衍射峰分别对应(104),(110),(116)晶 面^[15],这充分说明通过溶胶-凝胶法可成功制备负载铁锰双金属氧化物的生物炭复合材料.

图 3 对比了单独使用 PMS 或单独使用 MFC、联合使用 MF/BC 混合物与 PMS 以及联合使用 MFC 与 PMS 对 Rh B 的降解效果.结果显示,单独使用 PMS 和 MFC,在 25 min 内的降解率仅分别为 23.4%和

9.8%; 联合使用 MF/BC 混合物与 PMS 的降解效率明显高于单独使用 PMS 和 MFC, 可在 12 min 内将 Rh B 全部降解,反应速率常数 $k_{obs} = 0.341 \text{ min}^{-1}$. 这证明铁锰氧化物 MF 能够活化 PMS, 促进 Rh B 降 解. 相比之下,联合使用 MFC 与 PMS 的降解效率最高,可使降解率在 5 min 内达到 100%,反应速率常数 $k_{obs} = 1.024 \text{ min}^{-1}$,远高于联合使用 MF/BC 混合物与 PMS 的结果(0.341 min^{-1}). 这表明将铁锰双金属 氧化物负载于生物炭上可大幅度提升其对过硫酸盐的活化作用并促进 Rh B 降解. 生物炭作为载体能够抑 制 MF 团聚、提供大量反应活性位点、吸附自由基促进反应,从而提高降解速率.



图 2 秸秆生物炭(BC)、铁锰双金属氧化物(MF)及 负载铁锰双金属氧化物秸秆生物炭(MFC)XRD 图



图中降解程度有统计学意义,p < 0.05,下同.PMS:单独使用 PMS;MFC:单独使用MFC;MF+BC+PMS:联合使用MF/BC 混合物与PMS;MFC+PMS:联合使用MFC与PMS.

> 图 3 秸秆生物炭负载铁锰双金属氧化物活化 过硫酸氢钾降解 Rh B 的影响

2.2 制备条件对 MFC 性能的影响

不同制备条件(铁锰比、生物炭种类、煅烧温度、铁锰与生物炭质量比)对 MFC 性能的影响结果如图 4 所示.当利用秸秆生物炭,在煅烧温度 300 ℃、铁锰与生物炭质量比为1:2时,不同铁锰比下制备的 MFC 的性能差异巨大(图 4a)(p < 0.05).铁锰比越高,MFC 性能越好,且铁锰比为 2:1的 MFC 可在 5 min 使 Rh B 完成降解,降解速率常数 k_{obs}=1.024 min⁻¹.不同铁锰比对 MFC 效果的影响可能与材料表面官能团 和缺陷结构有关,铁锰比改变影响了材料表面酸碱官能团和缺陷结构的种类及数量,进而对反应过程中 MFC 对活性自由基和有机污染物的吸附效果及活性反应位点造成影响^[16].生物炭种类对 MFC 的性能也 有明显影响(图 4b).在煅烧温度 300 ℃、铁锰与生物炭质量比为 1:2以及铁锰比 2:1的条件下,选用秸 秆生物炭时,MFC 的性能最优,明显优于选用椰壳生物炭质量比为 1:2以及铁锰比 2:1的条件下,选用秸 秆生物炭时,MFC 的性能最优,明显优于选用椰壳生物炭质量比为 1:2以及铁锰比 2:1的条件下,选用秸 秆生物炭的结构及表面官能团种类数量不同,影响活化反应中活性位点导致^[16].就煅烧温度来看(图 4c), 300 ℃的效果最佳,高于或低于此煅烧温度对 MFC 的性能呈现都不利,这是因为煅烧温度改变材料中各组 分的含量,影响其最终降解效果.当在不同铁锰与生物炭质量比的条件下制备 MFC,发现铁锰与生物炭质 量比为 1:2时,其产物性能明显优于 1:1和 2:1.这可能是因为体系中过多的铁锰会导致它们在溶胶-凝胶过程中无法得到良好分散效果,易发生团聚而在生物炭中不能均匀负载,减少了活性位点,降低了 MFC 的性能^[17].这些结果显示,在溶胶-凝胶法制备 MFC 时,选用秸秆生物炭、铁锰比 2:1、煅烧温度 300 ℃及铁锰与生物炭质量比 1:2 时,可制备出性能最好的 MFC,其可在 5 min 使 Rh B 降解率达到







2.3 使用条件对 MFC 性能的影响

图 5a 是 MFC 用量对其性能的影响结果. 由图 5a 可知, Rh B 的降解速率随 MFC 用量的增加而提高. 当 MFC 用量从 0.1 g/L 增加到 0.2 g/L 时,反应速率常数 k_{obs} 由 0.116 min⁻¹ 大幅度提升到 0.713 min⁻¹,但将 MFC 用量继续从 0.2 g/L 增加到 0.5 g/L 时,反应速率常数 k_{obs} 仅从 0.713 min⁻¹ 提升到 1.491 min⁻¹,即随 MFC 用量的增加,反应速率的增速在不断降低. 这是因为 MFC 用量较低的情况下,体系中产生的活性氧物质 数量有限,单位质量底物 Rh B 可用活性氧数量有限,为活性氧效率提升提供了巨大空间. 而随 MFC 用量增 加,这个空间逐渐被压缩,反应速率增速逐渐降低.

图 5b 是 PMS 用量对 MFC 性能的影响结果. 由图 5b 可知,当 PMS 用量从 1.0 g/L 增加到 3.0 g/L 时,随 PMS 用量增加, Rh B 的降解速率显著提升(*p*<0.05),降解效率由 1.0 g/L 时 10 min 降解 98%提升到 2.0 g/L 时 6 min 降解 100%,再到 3.0 g/L 时 5 min 降解 100%. 在这 3 个 PMS 用量下的反应速率常数 *k*_{obs} 分别为 0.381,0.832,1.024 min⁻¹. 这是因为 PMS 用量越高,MFC 能更高效地与 PMS 接触而产生更多的活性氧物质^[18].但 PMS 用量从 3.0 g/L 增加到 5.0 g/L 时,降解速率不增反降,几乎与 PMS 含量

为 2.0 g/L 时持平, k_{obs} 下降为 0.794 min⁻¹. 这是因为过量的 PMS 会生成大量的 SO₄⁻⁻ •, 引发了硫酸根 自由基的自湮灭现象^[19], 具体反应为: SO₄⁻⁻ •+SO₄⁻⁻ •→S₂O₈²⁻ 和 SO₄⁻⁻ •+S₂O₈²⁻ →SO₄²⁻ +S₂O₈⁻⁻.

图 5c 是 Rh B 初始质量浓度对 MFC 性能的影响结果. 由图 5c 可见, MFC 性能随 Rh B 初始质量浓度 的升高而降低. 当 RhB 初始质量浓度由 0.01 g/L 升高到 0.10 g/L 时, 虽然降解速率有一定程度下降, 但 仍可在 5 min 实现完全降解. Rh B 初始质量浓度为 0.01, 0.05, 0.10 g/L 时, 反应速率常数 k_{obs} 分别为 1.819, 1.242, 1.024 min⁻¹. 而当 Rh B 初始质量浓度升高到 0.15 g/L 时, 经 25 min 处理 Rh B 降解率虽达 不到 100%, 但也能达到 90%以上, 这说明 MFC 可在较宽 Rh B 初始质量浓度范围内保持良好性能.

图 5d 是降解体系初始 pH 值对 MFC 性能的影响结果.由图 5d 可见,在初始 pH 值为 3~9 的体系中 Rh B 均可在 10min 内被全部降解,但不同初始 pH 值条件下的降解速率有明显差异(*p*<0.05).总体来 看,体系初始 pH 值越高,降解速率越低.体系初始 pH 值分为 3,5,7,9 时,反应速率常数 *k*_{obs} 分别为 1.149,1.091,1.024,0.679 min⁻¹.一方面,体系 pH 值升高降解效率降低可能原因是在酸性环境更有利于 SO₄⁻ • 生成,而随 pH 值升高,体系中 SO₄⁻ • 相对含量下降,而 • OH 相对含量上升,但由于 • OH 的氧 化能力不及 SO₄⁻ • ,导致降解速率降低.另一方面,体系 pH 值升高可能导致形成 Fe(OH)₃ 等沉淀而附着 于 MFC 表面,阻碍了其表面活性位点与 PMS 的活化反应^[20].

图 5e 是反应温度对 MFC 性能的影响结果.由图 5e 可知,当反应温度从 15 ℃升至 35 ℃时, Rh B 完 全降解的时间由 6 min 缩短至 4 min,反应速率常数 k_{obs} 从 0.898 min⁻¹ 提高到 1.159 min⁻¹.这是因为 MFC 对 PMS 的活化过程为吸热反应^[17],反应温度上升有利于 PMS 分解,加速自由基产生,并提高了 PMS, Rh B 与 MFC 之间的碰撞频率,从而提升了降解速率.



图 5 使用条件对 MFC 性能的影响

无机阴离子(Cl⁻和 HCO₃⁻)和腐植酸(HA)广泛存在于水体中,它们可能会对 Rh B 的降解产生影响. 由图 5f 可知,与正常降解组相比,引入 Cl⁻可显著提高 Rh B 的降解速率.当 Cl⁻为 3 mmol 和 5 mmol 时,反应速率常数 k_{obs} 分别为 1.414 min⁻¹ 和 1.782 min⁻¹,显著高于正常降解组的 1.024 min⁻¹ (p<0.05). 这是因为 Cl⁻会与自由基发生反应生成氧化活性更高 Cl₂⁻•,并进一步转化生成 HClO,从而促进了 Rh B 的降解^[21];而与 Cl⁻的作用相反,HCO₃⁻的引入会抑制 Rh B 的降解, 3 mmol 和 5 mmol HCO₃⁻ 的反应速 率常数 k_{obs} 分别为 0.464 min⁻¹ 和 0.489 min⁻¹,显著低于正常降解组的 1.024 min⁻¹ (p<0.05).这是因 为 HCO₃⁻ 对自由基具有猝灭作用,生成氧化还原电位更低的 CO₃⁻•和 HCO₃⁻•,导致 Rh B 的降解率降 低^[22].和 HCO₃⁻一样,腐植酸也会抑制 Rh B 的降解,50 mg/L 时的反应速率常数 k_{obs} 为 0.553 min⁻¹,这 是因为腐植酸作为天然有机物的一种,反应过程中与 Rh B 相互竞争,消耗生成活性自由基^[23],从而抑制 了 Rh B 的降解.

2.4 自由基降解机制初探

为进一步探讨 SO₄⁻•和•OH 在 MFC 活化 PMS 降解 Rh B 中的贡献,研究了两种自由基捕获剂 对降解效率的影响,其中异丙醇可专一性捕获•OH,而乙醇可同时捕获两种自由基^[24].由图 6 可 知,异丙醇可使 Rh B 的完全降解时间由 5 min 延长至 18 min,反应速率常数 k_{obs} 由 1.024 min⁻¹ 降低 到 0.464 min⁻¹ (p < 0.05);而乙醇导致 Rh B 的降解速率呈现更大幅度下降,在 25 min 时也只有 80%,反应速率常数 k_{obs} 由 1.024 min⁻¹ 降低到 0.069 min⁻¹ (p < 0.05).从两种自由基捕获剂导致 的 k_{obs} 下降幅度可初步判断在不考虑两种自由基相互影响的情况下,MFC 活化 PMS 降解 Rh B 的过 程中•OH 的作用大于 SO₄⁻•.

2.5 MFC 的重复利用性

固相催化剂或活化剂的重复利用性对其极为重要,本质上由其稳定性决定.对 MFC 连续 5 次回收循 环利用结果显示(图 7),Rh B 降解效率随 MFC 循环利用次数的增加而逐渐降低,5 次的反应速率常数 k_{obs} 分别为 1.024,0.591,0.239,0.138,0.124 min⁻¹,呈逐渐下降趋势(p < 0.05).第 2 次循环时可在 9 min 内实现完全降解,所用时间相较于初次降解的 5 min 明显增加(p < 0.05).当第 3,4,5 次循环利用 时,虽无法在 10 min 内实现完全降解,但降解率仍可分别达到 93.25%,79.77%和 70.8%,这表明 MFC 的稳定性和可重复利用性较好.









3 结论

本研究采用溶胶-凝胶法制备生物炭负载铁锰双金属氧化物复合材料 MFC, SEM 结果显示,金属氧化物以细小颗粒负载于复合材料中,XRD 结果显示,复合材料中存在铁锰双金属氧化物.制备条件对MFC 的性能有显著影响,本研究发现,利用秸秆生物炭,在铁锰配比 2 : 1、铁锰与生物炭质量比 1 : 2 及在 300 ℃下煅烧制备获得的 MFC 性能最佳,可在 5 min 使 Rh B 的降解率达到 100%,反应速率常数 k_{obs} 高达 1.024 min⁻¹.此外,MFC 的性能随其用量、PMS 用量和反应温度的增加而提升,但在初始 pH 值为 3~9 时,随 pH 值的升高而降低.Cl⁻可显著改善MFC 的性能,而 HCO₃ 和腐植酸的存在 对 MFC 效能的发挥不利.初步研究表明,在 MFC 活化 PMS 降解 Rh B 的过程中•OH 的作用大于 SO₄ •.本研究制备的 MFC 具有良好的稳定性及可重复利用性,回收循环利用 5 次后对 Rh B 降解率 仍可保持在 70%以上.本研究结果提出了一种新型的、可用于活化 PMS 降解 Rh B 的生物炭负载铁 锰双金属氧化物复合材料,对高效降解环境有机污染物提供了有益参考.

参考文献:

- [1] PENG Y, TANG H, YAO B, et al. Activation of Peroxymonosulfate (PMS) by Spinel Ferrite and Their Composites in Degradation of Organic Pollutants: A Review [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 414: 128800.
- [2] FU H C, MA S L, ZHAO P, et al. Activation of Peroxymonosulfate by Graphitized Hierarchical Porous Biochar and MnFe₂O₄ Magnetic Nanoarchitecture for Organic Pollutants Degradation: Structure Dependence and Mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 157-170.
- [3] 刘沛,黄慧敏,余涛,等.我国新污染物污染现状、问题及治理对策[J].环境监控与预警,2022,14(5):27-30,70.
- [4] CHOWDHURY S, BALASUBRAMANIAN R. Recent Advances in the Use of Graphene-Family Nanoadsorbents for Removal of Toxic Pollutants from Wastewater [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2014, 204: 35-56.
- [5] 黄艳, 邢波, 晏伟, 等. 钢渣/氮掺杂改性活性炭催化过硫酸盐降解罗丹明 B [J]. 工业水处理, 2024, 44(2): 147-156.
- [6] USHANI U, LU X Q, WANG J H, et al. Sulfate Radicals-Based Advanced Oxidation Technology in Various Environmental Remediation: A State-of-the-Art Review [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 402: 126232.
- [7] IKECHUKWU A, JOHN D, MIKEL D. Activation of Persulfate at Waste Heat Temperatures for Humic Acid Degradation [J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2018, 6(3): 4345-4353.
- [8] LI Y J, DONG H R, XIAO J Y, et al. Advanced Oxidation Processes for Water Purification Using Percarbonate: Insights into Oxidation Mechanisms, Challenges and Enhancing Strategies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 442: 130014.
- [9] XU S Y, WEN L, YU C, et al. Activation of Peroxymonosulfate by MnFe₂O₄ @BC Composite for Bisphenola Degradation: The Coexisting of Free-Radical and Non-Radical Pathways [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 442: 136250.
- [10] 苏冰琴,王健,林昱廷,等. 高温改性钢渣活化过硫酸盐降解甲基橙和苯酚的反应机制 [J]. 陕西师范大学学报(自然 科学版),2024,52(1):39-52.
- [11] HUO X W, ZHOU P, ZHANG J, et al. N, S-Doped Porous Carbons for Persulfate Activation to Remove Tetracycline: Nonradical Mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 391: 122055.
- [12] FENG L Z, YUAN Y J, HE X Q, et al. Efficient Degradation of Atrazine Through in-Situ Anchoring NiCo₂O₄ Nanosheets on Biochar to Activate Sulfite under Neutral Condition [J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, 126: 81-94.

- [13] DING J L, XU W H, LIU S B, et al. Activation of Persulfate by Nanoscale Zero-Valent Iron Loaded Porous Graphitized Biochar for the Removal of 17β-Estradiol: Synthesis, Performance and Mechanism [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 588: 776-786.
- [14] OUYANG D, YAN J C, QIAN L B, et al. Degradation of 1, 4-Dioxane by Biochar Supported Nano Magnetite Particles Activating Persulfate [J]. Chemosphere, 2017, 184: 609-617.
- [15] 张志军, 胡佳伟, 程萍. 生物炭载铁锰氧化物催化 H₂O₂ 氧化含油废水 [J]. 水处理技术, 2019, 45(8): 61-66.
- [16] 林丽娜,黄青,刘仲齐,等. 生物炭-铁锰氧化物复合材料制备及去除水体砷(Ⅲ)的性能研究 [J]. 农业资源与环境学报,2017,34(2):182-188.
- [17] 刘嘉媚,罗琨,肖晴月,等. 生物炭负载铁锰氧化物对环丙沙星的去除研究 [J]. 环境科学与技术,2019,42(12): 61-67.
- [18] LIN C C, HUANG C Y. Degradation of Sulfamethazine in Water in Thermally Activated Persulfate Process [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2024, 155: 105229.
- [19] ZHANG X X, BHATTACHARYAT, WANG C Q, et al. Straw-Derived Biochar for the Removal of Antibiotics from Water: Adsorption and Degradation Mechanisms, Recent Advancements and Challenges [J]. Environmental Research, 2023, 237(2): 116998.
- [20] 廖晓数,朱成煜,仇玥,等.纳米零价铁基生物炭活化过硫酸盐降解土霉素 [J].环境工程,2022,40(8):118-124,95.
- [21] LI C Q, HUANG Y, DONG X B, et al. Highly Efficient Activation of Peroxymonosulfate by Natural Negatively-Charged Kaolinite with Abundant Hydroxyl Groups for the Degradation of Atrazine [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 247: 10-23.
- [22] YANG J C E, LIN Y, PENG H, et al. Novel Magnetic Rod-Like Mn-Fe Oxycarbide Toward Peroxymonosulfate Activation for Efficient Oxidation of Butyl Paraben; Radical Oxidation Versus Singlet Oxygenation [J]. Applied Catalysis B-environmental, 2020, 268; 118549.
- [23] 肖鹏飞,路晓岩,王凯,等. 过碳酸盐高级氧化技术在水处理中的研究进展 [J]. 精细化工, 2024, 41(2): 277-291.
- [24] 李旭光,张伟,王乐,等. 球磨生物炭负载零价铁催化过一硫酸盐降解四环素 [J]. 环境化学,2023,42(11):3904-3915.

责任编辑 包颖 崔玉洁