

试验研究

DOI: 10.19965/j.cnki.iwt.2021-0622

开放科学(资源服务)  
标识码(OSID):



# 磁性生物炭催化过一硫酸盐降解橙黄 II

吴丹丹<sup>1,2</sup>, 沈晓彬<sup>1</sup>, 饶艳英<sup>1,2</sup>, 黄晓丹<sup>1,2</sup>

(1. 莆田学院环境与生物工程学院, 福建莆田 351100;

2. 福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室, 福建莆田 351100)

**[摘要]** 利用沉淀法制备了磁性生物炭(MBC), 采用扫描电镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、傅立叶红外光谱仪(FTIR)和比表面积分析仪(BET)对制备的MBC进行了表征, 并用其催化过一硫酸盐(PMS)降解水中橙黄II, 考察了初始橙黄II浓度、PMS浓度、MBC投加量、溶液初始pH和温度对降解效果的影响。结果表明, 当初始橙黄II质量浓度为20 mg/L, 溶液初始pH为7, 温度为25 °C, MBC投加量为0.3 g/L, PMS质量浓度为0.4 g/L时, 反应90 min后橙黄II降解率可达98.4%。橙黄II的降解率随MBC投加量、溶液初始pH和温度的升高而提高。 $\text{Cl}^-$ 、HA、 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 对降解效果有一定的抑制。自由基猝灭实验结果表明, MBC/PMS体系中的主要氧化物种为 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。MBC经过4次循环使用后, 橙黄II降解率仍可达到39.1%。

**[关键词]** 磁性生物炭; 过一硫酸盐; 橙黄II

**[中图分类号]** X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)03-0054-08

## Degradation of Orange II by PMS activated with magnetic biochar

WU Dandan<sup>1,2</sup>, SHEN Xiaobin<sup>1</sup>, RAO Yanying<sup>1,2</sup>, HUANG Xiaodan<sup>1,2</sup>

(1. College of Environmental and Biological Engineering, Putian University, Putian 351100, China; 2. Fujian Provincial Key Laboratory of Ecology-toxicological Effects & Control for Emerging Contaminants, Putian 351100, China)

**Abstract:** Magnetic biochar was prepared by precipitation method and characterized by SEM, XRD, FTIR and BET. The degradation of Orange II by PMS activated by MBC was studied. The effects of Orange II concentration, PMS concentration, MBC dosage, initial solution pH and temperature on degradation effect were investigated. Results showed that under conditions such as initial solution pH 7, 0.3 g/L MBC, 0.4 g/L PMS, the degradation efficiency of 20 g/L Orange II could reach 98.4% within 90 min at 25 °C. The degradation efficiency increased with MBC dosage, initial solution pH and temperature.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and HA had negative effect on the degradation. Quenching experiments revealed that the main oxidant species in the MBC/PMS system were  $^1\text{O}_2$  and  $\cdot\text{OH}$ . After 4 runs, the degradation efficiency of Orange II could reach 39.1%.

**Key words:** magnetic biochar; peroxydisulfate; Orange II

染料在纺织、皮革、印刷、塑料和食品等行业中 使用广泛, 其中偶氮染料因具有合成工艺简单、成本

**[基金项目]** 福建省自然科学基金项目(2020J01914, 2020J05210); 莆田学院大学生创新创业训练项目(201911498076, X202011498015)

[46] WANG Wenlong, WU Qianyan, WANG Zhengming, et al. Adsorption removal of antiviral drug Oseltamivir and its metabolite Oseltamivir carboxylate by carbon nanotubes: Effects of carbon nanotube properties and media[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 162: 326-333.

[47] SIMAZAKI D, KUBOTA R, SUZUKI T, et al. Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Ja-

pan and implications for human health[J]. Water Research, 2015, 76: 187-200.

**[作者简介]** 王晓虹(1997—), 硕士研究生。电话: 17866613969, E-mail: 1310158332@qq.com。通讯作者: 何桂琳, 博士, 讲师。电话: 18858266478, E-mail: glhe@zju.edu.cn。

**[收稿日期]** 2021-12-19(修改稿)

低廉、染色性能突出等优点,是使用数量最大的一类工业染料<sup>[1]</sup>。偶氮染料一般具有生物毒性和致癌性,普通的活性污泥法难以有效处理含偶氮染料的废水<sup>[2]</sup>。因此,探索开发能有效降解水中偶氮染料的技术尤为重要。

基于过硫酸盐的高级氧化技术因能产生具有强氧化性的硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $E_0=2.5\sim 3.1\text{ V}$ )和羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ,  $E_0=1.9\sim 2.7\text{ V}$ ),对难降解有机物具有较强的降解能力。过硫酸盐可通过UV光照<sup>[3]</sup>、加热<sup>[4]</sup>以及过渡金属离子<sup>[5]</sup>活化产生自由基,但其分别存在着能量耗费大、金属离子难以回收等问题。生物炭利用生物性废料制备而成,具有原料来源广泛、成本低廉、物化性质稳定、结构富含官能团等优点,近年来得到广泛研究。生物炭表面的含氧官能团如羰基、羟基和羧基等能活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等系列自由基,已有学者<sup>[6-7]</sup>利用不同来源的生物炭活化过硫酸盐进行了有机污染物的降解研究,但由于制备的生物炭质地轻、颗粒小,存在难以回收的问题。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 可以通过 $\text{Fe}^{2+}$ 的电子转移有效活化过硫酸盐降解有机污染物<sup>[8-9]</sup>,然而其颗粒容易团聚,使催化性能降低。生物炭作为载体有利于提高负载物的分散性,由此构建磁性生物炭,既能强化两者的催化优势,又有利于催化剂的回收再利用。本研究以方便易得的稻壳生物炭为载体,利用简单的沉淀法引入 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 制备出磁性生物炭(MBC),并以偶氮染料橙黄 II 为目标污染物构建 MBC/PMS 进行降解实验,考察了制备的 MBC 催化 PMS 降解橙黄 II 的效果,以期含偶氮染料废水的处理提供技术参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:稻壳炭,日本赤玉产业株式会社;橙黄 II,上海源叶生物科技有限公司;过一硫酸氢钾复合盐,萨恩化学技术(上海)有限公司;氢氧化钠、硫酸,中国医药集团有限公司;硫酸亚铁,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。以上试剂除稻壳炭外均为分析纯。实验用水为超纯水。

主要仪器:UV-1750 紫外可见分光光度计、XER-6100 X 射线衍射仪,日本岛津株式会社;ST3100 pH 计,奥豪斯仪器上海有限公司;VO-6300N 真空干燥箱,上海森信实验仪器有限公司;

GZY-P10-W 超纯水器,湖南科尔顿水务有限公司;RH basic 恒温磁力搅拌器,德国 IKA 公司;SHA-B 水浴恒温振荡器,常州国华电器有限公司;TENSOR 27 傅立叶变换红外光谱仪,德国 BRUKER;SU8010 场发射扫描电子显微镜,日本 HITACHI;ASAP2460 比表面积分析仪,美国麦克仪器。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 催化剂制备

取稻壳炭(BC)进行研磨,过 100 目筛(筛孔尺寸为 0.15 mm),然后放入烘箱内烘干,备用。称取 0.2 g 经预处理的稻壳炭于 100 mL 超纯水中,向其中加入 1 g  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,然后在 70 °C 下振荡 12 h。期间滴加 NaOH 溶液直到溶液 pH 达到 12,并继续振荡 2 h。离心并清洗,然后在 60 °C 下真空干燥 24 h,得到 MBC。用玛瑙研钵研磨成细粉状,密封储备。

#### 1.2.2 降解实验

配制 100 mL 20 mg/L 的橙黄 II 溶液于锥形瓶中,向其中加入 0.03 g MBC 和 0.04 g PMS,在水浴摇床内(在 25 °C, 150 r/min)进行振荡反应。按照时间点取样 3 mL,加入 0.5 mL 无水乙醇猝灭自由基,然后用 0.45  $\mu\text{m}$  针式过滤头过滤,取滤液进行分析测定。控制单一变量如 PMS 浓度、初始橙黄 II 浓度、MBC 投加量、温度、溶液初始 pH 等进行系列降解实验,所有实验设置 2 组平行样。

#### 1.2.3 数据处理

橙黄 II 的浓度采用紫外可见分光光度计测定,测定波长 484 nm。通过测得的吸光度计算其对应时间的  $C/C_0$ , 计算公式如下:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{A}{A_0}$$

式中: $C_0$ —溶液初始橙黄 II 质量浓度,mg/L;

$C$ — $t$ 时刻溶液中橙黄 II 质量浓度,mg/L;

$A_0$ —溶液初始吸光度;

$A$ — $t$ 时刻溶液吸光度。

为探究降解体系的催化反应动力学,使用如下公式计算反应速率常数  $K_{\text{obs}}$ 。

$$\ln \frac{C}{C_0} = -K_{\text{obs}} t$$

式中: $K_{\text{obs}}$ —反应速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;

$t$ —反应时间, min。

### 1.3 材料表征方法

采用X射线衍射仪检测材料晶体结构,采用傅立叶变换红外光谱仪检测材料的表面官能团,利用场发射扫描电子显微镜观察材料的形貌结构,用比表面积分析仪测定材料比表面积及孔隙信息。

## 2 结果与分析

### 2.1 材料表征分析

对BC和MBC的表征结果如图1~图4所示。

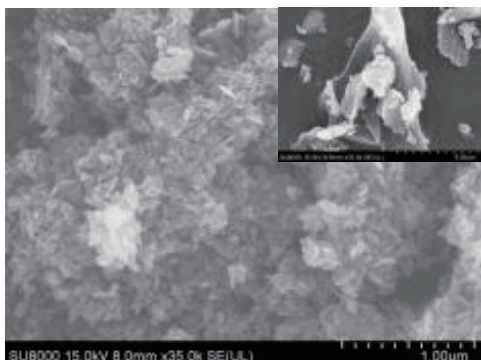


图1 BC(右上小图)和MBC的SEM表征结果

Fig. 1 SEM characterization results of BC (upper right small figure) and MBC

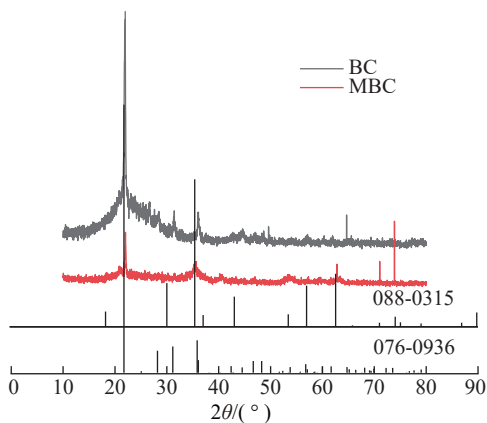


图2 BC和MBC的XRD表征结果

Fig. 2 XRD characterization results of BC and MBC

从图1可以看到,BC呈现不规则形状,表面比较光滑,而MBC呈现大量的片状物质堆叠在一起,这些片状物应是 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,其均匀地覆盖在BC表面。由图2可以看出,在 $2\theta$ 为 $35.5^\circ$ 、 $53.6^\circ$ 、 $62.7^\circ$ 、 $71.1^\circ$ 处的峰分别属于 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (PDF#088-0315)的311、422、440、620晶面;而 $21.9^\circ$ 、 $28.3^\circ$ 、 $31.3^\circ$ 、 $36.1^\circ$ 、 $46.8^\circ$ 、 $48.5^\circ$ 处的峰分别属于 $\text{SiO}_2$ (PDF#076-0936)的101、111、102、200、113和212晶面,表明BC中存在 $\text{SiO}_2$ 。

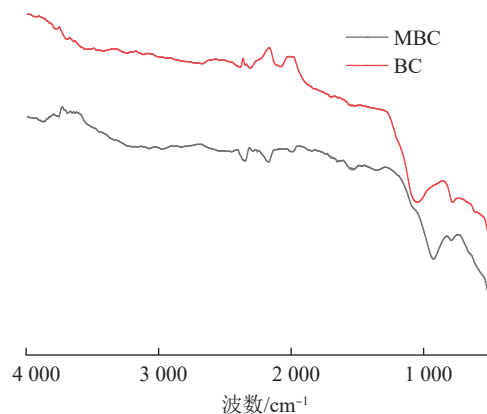


图3 BC和MBC的FTIR表征结果

Fig. 3 FTIR characterization results of BC and MBC

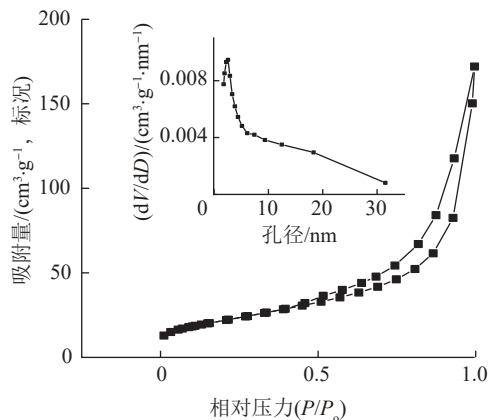


图4 MBC的 $\text{N}_2$ 吸附解吸等温线和孔径分布

Fig. 4  $\text{N}_2$  sorption isotherm and pore distribution of MBC

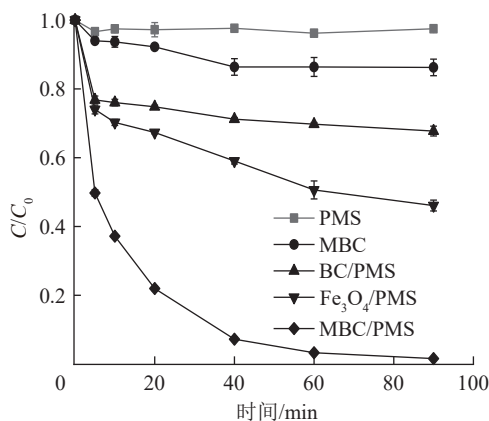
由图3可知,  $3400\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰属于 $-\text{OH}$ 的伸缩振动<sup>[10]</sup>,  $1600\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动<sup>[11]</sup>,  $1100\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰为 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动<sup>[10]</sup>,  $776\text{ cm}^{-1}$ 处的峰则是芳香族化合物中 $\text{C}-\text{H}$ 键的变形振动<sup>[12]</sup>,  $700\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 处的峰属于金属氧峰<sup>[13]</sup>。表征结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 成功负载到BC上。MBC的比表面积为 $76.8\text{ m}^2/\text{g}$ ,孔容为 $0.140\text{ m}^3/\text{g}$ ,根据国际纯粹与应用化学联合会的分类,MBC的 $\text{N}_2$ 吸附解吸曲线应属于第IV类曲线,从图4的孔径分布曲线可以看出,MBC是介孔结构材料。

### 2.2 实验条件考察

#### 2.2.1 不同体系处理效果

不同体系对橙黄II的去除效果如图5所示。

由图5可以看出,单纯PMS对橙黄II几乎无降解,橙黄II去除率只有2.5%;单纯MBC对橙黄II的吸附去除率为13.8%。BC/PMS体系和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PMS体



(温度 25 °C, 溶液初始 pH=7, 初始橙黄 II 质量浓度 20 mg/L, PMS 质量浓度 0.4 g/L, MBC 投加量 0.3 g/L, BC 投加量 0.3 g/L, Fe₃O₄ 投加量 0.3 g/L)

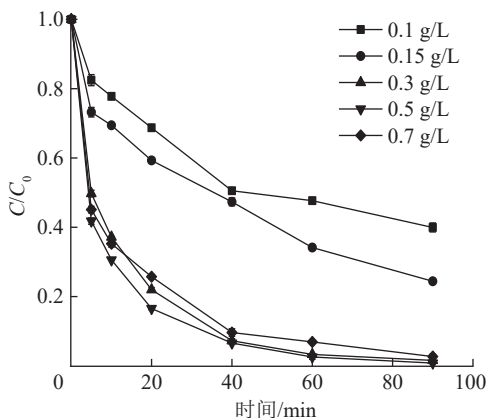
图 5 不同体系的处理效果

Fig. 5 Treatment effects of different systems

系对橙黄 II 的去除率分别可达 32.3% 和 54.9%, 说明 BC、Fe₃O₄ 都具有一定的催化降解能力。MBC/PMS 体系对橙黄 II 的去除率则可达 98.4%。从实验结果可知, MBC 结合了生物炭和 Fe₃O₄ 的优势, 具有更优异的催化降解能力。

### 2.2.2 MBC 投加量的影响

MBC 投加量对 MBC/PMS 体系处理效果的影响如图 6 所示。



(温度 25 °C, 溶液初始 pH=7, 初始橙黄 II 质量浓度 20 mg/L, PMS 质量浓度 0.4 g/L)

图 6 MBC 投加量的影响

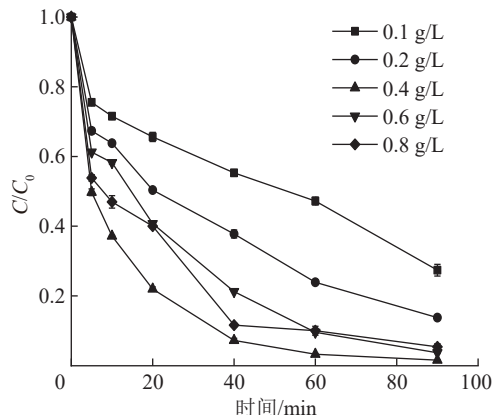
Fig. 6 Effect of MBC dosage

由图 6 可以看出, 当 MBC 投加量从 0.1 g/L 增大到 0.5 g/L 时, 反应 90 min, 橙黄 II 降解率从 60% 提高到 99.2%,  $K_{obs}$  从 0.01 min<sup>-1</sup> 提高到 0.051 min<sup>-1</sup>。进一步提高 MBC 投加量到 0.7 g/L, 橙黄 II 降解率下降为

97.3%,  $K_{obs}$  下降为 0.037 min<sup>-1</sup>。这是因为虽然 MBC 投加量越多, 越能够提供更充足的催化活性位点, 但体系中 PMS 浓度是固定的, 催化剂投加量过大, 会导致短时间内自由基大量生成, 自由基之间相互消耗, 因此降解效果反而有所下降。

### 2.2.3 PMS 浓度的影响

PMS 浓度对 MBC/PMS 体系处理效果的影响如图 7 所示。



(温度 25 °C, 溶液初始 pH=7, 初始橙黄 II 质量浓度 20 mg/L, MBC 投加量 0.3 g/L)

图 7 PMS 浓度的影响

Fig. 7 Effect of PMS concentration

从图 7 可以看出, 当 PMS 质量浓度从 0.1 g/L 增大到 0.4 g/L 时, 降解效果随之提高,  $K_{obs}$  从 0.012 min<sup>-1</sup> 提高到 0.045 min<sup>-1</sup>; 当 PMS 质量浓度从 0.4 g/L 增大到 0.6 g/L 时, 降解效果反而降低,  $K_{obs}$  从 0.045 min<sup>-1</sup> 下降为 0.035 min<sup>-1</sup>; PMS 质量浓度进一步提高到 0.8 g/L 时,  $K_{obs}$  下降为 0.031 min<sup>-1</sup>。可见, 对本体系而言, PMS 浓度存在最佳值。这是因为当 PMS 浓度过高时, PMS 会与体系的自由基反应生成氧化能力较弱的 SO<sub>5</sub><sup>-</sup>, 从而导致体系降解效果变差。

### 2.2.4 初始橙黄 II 浓度的影响

初始橙黄 II 浓度对 MBC/PMS 体系处理效果的影响如图 8 所示。

由图 8 可以看出, 当橙黄 II 质量浓度为 5、10、20 mg/L 时, 反应 90 min 橙黄 II 降解率都在 98% 以上, 反应速率常数  $K_{obs}$  也基本相近, 分别为 0.041、0.042、0.045 min<sup>-1</sup>。当橙黄 II 质量浓度为 80 mg/L 时, 橙黄 II 降解率仅为 16.2%,  $K_{obs}$  为 0.001 min<sup>-1</sup>。究其原因有二, 一是橙黄 II 浓度过大, MBC 的活性位点都会被橙黄 II 占据, 导致催化能力下降; 二是体系



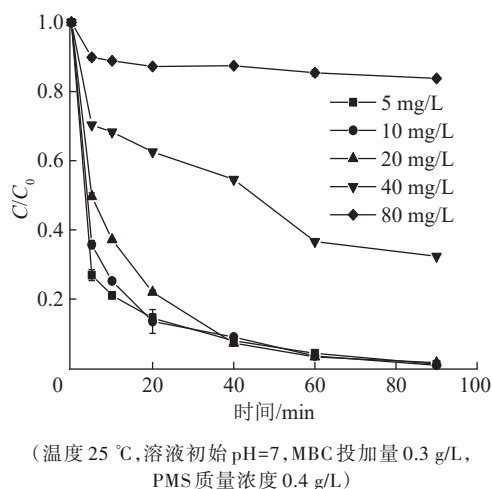


图8 橙黄Ⅱ浓度的影响

Fig. 8 Effect of the concentration of orange II

中的 PMS 浓度固定, 氧化物种浓度有限, 因此橙黄Ⅱ浓度过大, 降解效率会出现下降。

### 2.2.5 溶液初始 pH 的影响

溶液 pH 会影响催化剂 MBC 与 PMS 之间的相互作用, 也会影响 PMS 活化。溶液初始 pH 对 MBC/PMS 体系处理效果的影响如图 9 所示。

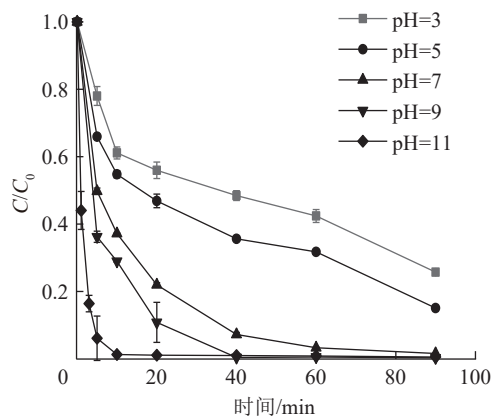
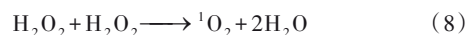
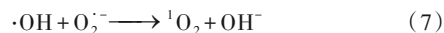
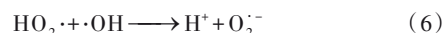
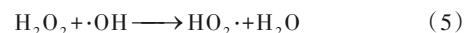
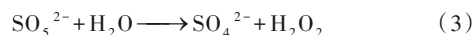
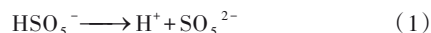


图9 溶液初始 pH 的影响

Fig. 9 Effect of the initial solution pH

从图 9 可以看出, 当溶液初始 pH 为 3 和 5 时, 橙黄Ⅱ降解率分别为 74.3% 和 85%, 反应速率常数  $K_{obs}$  仅分别为 0.013、0.018  $\text{min}^{-1}$ 。进一步增大溶液 pH, 降解效率逐渐提高, 当溶液 pH 为 11 时,  $K_{obs}$  达到最大, 为 0.11  $\text{min}^{-1}$ 。酸性条件下,  $\text{H}^+$  会与 PMS 中的 O—O 键形成氢键<sup>[14]</sup>, 阻碍 PMS 在 MBC 表面上的活化, 从而降低了体系的氧化能力。而碱性条件下, 可

促进 PMS 水解生成  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[15]</sup>,  $\text{H}_2\text{O}_2$  可自分解为  $\cdot\text{OH}$ , 再经过系列自由基反应[如反应式(1)~式(8)]生成  $^1\text{O}_2$  和  $\cdot\text{OH}$ , 提高了体系的氧化能力<sup>[16-17]</sup>。



### 2.2.6 温度的影响

温度对 MBC/PMS 体系处理效果的影响如图 10 所示。

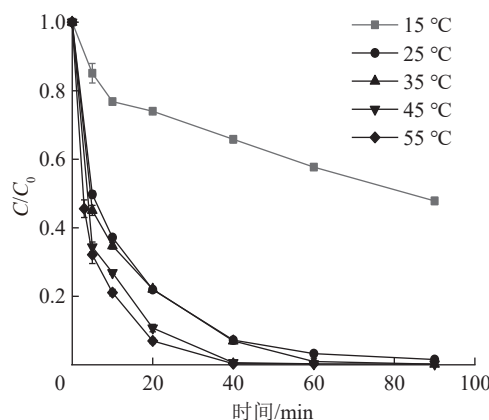


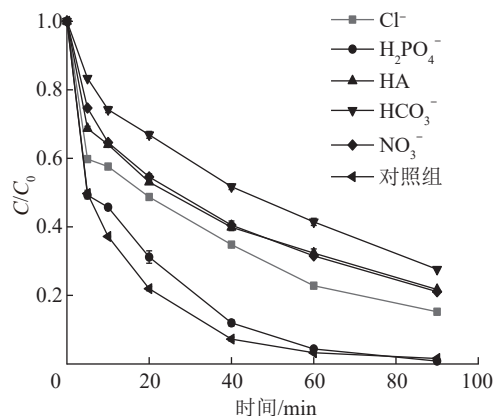
图10 温度的影响

Fig. 10 Effect of temperature

从图 10 可以看出, 随着温度的升高, 降解效果也随之提高。当温度为 15 °C 时, 反应速率常数  $K_{obs}$  为 0.007  $\text{min}^{-1}$ , 当温度升高到 55 °C 时,  $K_{obs}$  提高为 0.10  $\text{min}^{-1}$ , 说明温度的增加有利于本体系对橙黄Ⅱ的降解。通过 Arrhenius 公式计算, 可以得到反应活化能为 46.2 kJ/mol。

### 2.2.7 水体成分的影响

水体中很多成分会干扰  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  等自由基对有机污染物的降解, 因此考察了  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和腐殖酸(HA)等水中常见成分对降解过程的影响, 结果如图 11 所示。



(温度 25 ℃, 溶液初始 pH=7, 初始橙黄 II 质量浓度 20 mg/L, MBC 投加量 0.3 g/L, PMS 质量浓度 0.4 g/L,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  均为 5 mmol/L, HA 为 10 mg/L)

图 11 水体成分的影响

Fig. 11 Effect of water composition

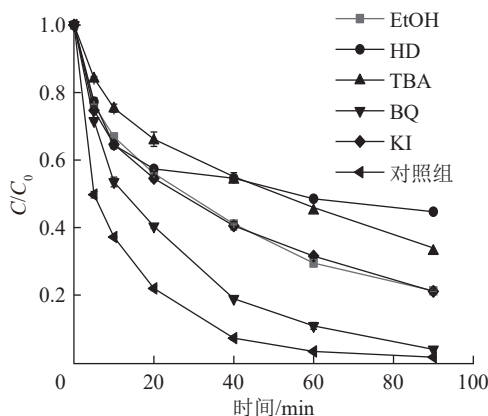
从图 11 可以看出,  $\text{Cl}^-$ 、HA、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{NO}_3^-$  对本体系的降解过程有一定的抑制, 反应速率常数  $K_{\text{obs}}$  分别从对照组的  $0.045 \text{ min}^{-1}$  下降到  $0.019$ 、 $0.015$ 、 $0.013$ 、 $0.016 \text{ min}^{-1}$ 。  $\text{Cl}^-$  抑制降解反应, 可能是  $\text{Cl}^-$  与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  反应生成了氧化能力稍低的  $\text{Cl}^\cdot$  和  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  [18]。 HA 分子结构中含有大量的官能团, 很容易吸附到 MBC 上, 从而影响了 MBC 对 PMS 的活化, 使自由基的产生受到抑制; 另一方面, HA 也是自由基的捕获剂, 可以猝灭体系中的自由基 [19]。  $\text{HCO}_3^-$  也容易吸附在催化剂表面, 占据活化位点, 同时也能与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  反应生成氧化能力较低的  $\text{HCO}_3^{\cdot}$  [20]。  $\text{NO}_3^-$  则会消耗自由基。  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  对本体系的氧化能力没有显著影响。

## 2.3 机制探讨

### 2.3.1 主要氧化物种探讨

为了探究 MBC/PMS 体系中的主要氧化物种, 采用乙醇 (EtOH)、叔丁醇 (TBA)、组氨酸 (HD)、对苯醌 (BQ) 和碘化钾 (KI) 进行猝灭实验。 EtOH 可以猝灭水体中的  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , HD 可以猝灭  $^1\text{O}_2$ , BQ 可以猝灭  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , TBA 是典型的  $\cdot\text{OH}$  的猝灭剂, 而 KI 可以猝灭催化剂界面的  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  [21]。 实验结果如图 12 所示。

由图 12 可知, 反应 90 min, 对照组的橙黄 II 降解率为 98.4%; 当体系中加入不同的猝灭剂后, 橙黄 II 的降解率都有所下降, 其中添加 HD 后橙黄 II 降解率下降最多, 为 55.4%, 添加 TBA 后橙黄 II 降解率下降为 66.0%, 添加 EtOH 和 KI 后橙黄 II 降解率分别



(温度 25 ℃, 溶液初始 pH=7, 初始橙黄 II 质量浓度 20 mg/L, MBC 投加量 0.3 g/L, PMS 质量浓度 0.4 g/L, EtOH、TBA 为 500 mmol/L, HD、BQ、KI 为 1 mmol/L)

图 12 自由基猝灭实验结果

Fig. 12 Experimental results of free radical quenching

为 78.8% 和 78.9%, 添加 BQ 对体系的抑制效果不明显, 橙黄 II 降解率为 96.1%。 从实验结果可以推断, MBC/PMS 体系中水体中的  $^1\text{O}_2$  和  $\cdot\text{OH}$  是主要氧化物种, 而水体中的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和催化剂界面的  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  也贡献了部分氧化能力。

### 2.3.2 UV-Vis 光谱分析

橙黄 II 溶液降解过程中的紫外可见光谱变化如图 13 所示。

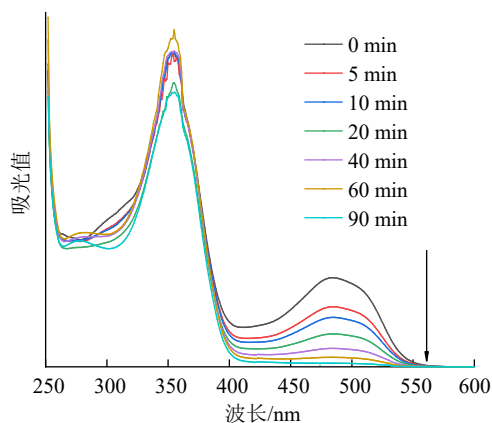


图 13 橙黄 II 溶液降解过程中的 UV-Vis 光谱变化

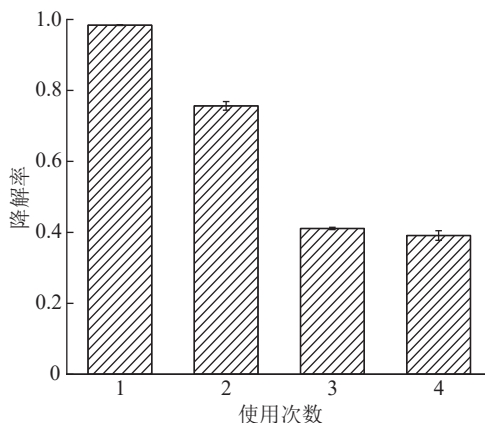
Fig. 13 Changes of UV-Vis spectra during degradation of orange II solution

橙黄 II 的主要吸收波长为 354 nm 和 484 nm, 分别对应橙黄 II 分子结构中的萘环和偶氮键  $\text{—N=N—}$ 。 从图 13 可以看出, 随着时间的延长, 橙黄 II 分子中的发色基团偶氮键  $\text{—N=N—}$  逐渐被打开, 溶液从橙黄色褪为无色, 484 nm 处的吸光值逐渐下降, 但

354 nm 处的吸光值只是略有下降,表明萘环没有被完全破坏。COD 的最终去除率为 35.3%,与光谱结果吻合。实验结果显示,在 MBC/PMS 体系中,橙黄 II 主要经由 3 个途径去除:(1)由  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  活化 PMS 产生的自由基氧化降解去除;(2)由生物炭上的含氧官能团活化 PMS 产生的自由基氧化降解去除;(3)MBC 吸附去除。

#### 2.4 MBC 稳定性考察

为了考察 MBC 的稳定性,进行了重复利用实验,实验结果如图 14 所示。



(温度 25 °C, 溶液初始 pH=7, 初始橙黄 II 质量浓度 20 mg/L, MBC 投加量 0.3 g/L, PMS 质量浓度 0.4 g/L)

图 14 重复利用实验结果

Fig. 14 Result of recycle experiments

实验结果表明, MBC 经过 4 次循环使用后,橙黄 II 降解率从最初的 98.4% 下降到 39.1%。由于在反应过程中,催化剂上的活性位点逐渐被橙黄 II 以及降解中间产物所占据,导致催化活性位点数量下降,从而导致体系的降解性能下降。

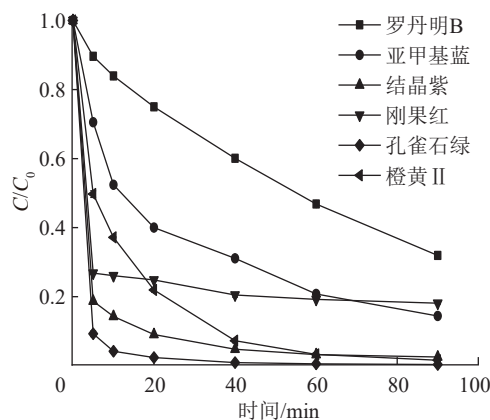
#### 2.5 MBC/PMS 体系对不同染料的降解效果

为了考察 MBC/PMS 体系的氧化性能,选取常见染料如罗丹明 B、亚甲基蓝、结晶紫、刚果红和孔雀石绿进行降解实验,实验结果如图 15 所示。

实验结果表明,反应 90 min 后,罗丹明 B、刚果红、亚甲基蓝、结晶紫和孔雀石绿的降解率分别为 69.15%、81.9%、85.6%、97.5% 和 99.6%。这说明本体系具有较广阔的应用范围。

### 3 结论

(1)以稻壳生物炭为载体,利用简单的沉淀法引入  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  制备了 MBC。表征结果表明, MBC 得到成



(温度 25 °C, 溶液初始 pH=7, 所有染料初始质量浓度均为 20 mg/L, MBC 投加量 0.3 g/L, PMS 质量浓度 0.4 g/L)

图 15 MBC/PMS 体系对不同染料的降解效果

Fig. 15 Degradation effect of MBC/PMS system on different dyes

功制备,制备的 MBC 为介孔材料。

(2) MBC/PMS 体系中 PMS 投加量存在最佳值;溶液 pH 越偏碱性,橙黄 II 降解率越高;反应温度越高,降解效果越好; $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HA}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{NO}_3^-$  对本体系的降解过程有一定的抑制, $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  则没有显著影响。

(3) 自由基猝灭实验结果表明, MBC/PMS 体系中的主要氧化物种为  $^1\text{O}_2$  和  $\cdot\text{OH}$ 。UV-Vis 光谱分析表明,降解过程中橙黄 II 偶氮键被打开,但矿化不彻底, COD 去除率为 35.3%。MBC/PMS 体系中主要由  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和生物炭协同活化 PMS 产生自由基降解橙黄 II。

(4) 循环实验表明, MBC 经过 4 次循环使用后,橙黄 II 降解率仍可达到 39.1%。MBC/PMS 体系对水中常见染料如罗丹明 B、亚甲基蓝、结晶紫、刚果红和孔雀石绿都能有效降解。

#### 参考文献

- [1] ZENG Qian, WANG Yu, ZAN Feixiang, et al. Biogenic sulfide for azo dye decolorization from textile dyeing wastewater [J]. Chemosphere, 2021, 283: 131158.
  - [2] PERALTA-ZAMORA P, KUNZ A, DE MORAES S G, et al. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes [J]. Chemosphere, 1999, 38(4): 835-852.
  - [3] 周骏, 肖九花, 方长玲, 等. UV/PMS 体系硝基氯酚降解动力学及机理研究 [J]. 中国环境科学, 2016, 36(1): 66-73.
- ZHOU Jun, XIAO Jiuhua, FANG Changling, et al. Degradation kinetics and mechanisms of chloronitrophenol in UV/PMS system [J]. China Environmental Science, 2016, 36(1): 66-73.

- [4] JI Y, DONG C, KONG D, et al. Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 263: 45-54.
- [5] CHEN Liwei, HU Xiaoxin, YANG Ying, et al. Degradation of atrazine and structurally related s-triazine herbicides in soils by ferrous-activated persulfate: Kinetics, mechanisms and soil-types effects[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 351: 523-531.
- [6] LIANG Jun, XU Xiaoyun, ZAMAN W Q, et al. Different mechanisms between biochar and activated carbon for the persulfate catalytic degradation of sulfamethoxazole: Roles of radicals in solution or solid phase [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 121908.
- [7] MAGIOGLOU E, FRONTISTIS Z, VAKROS J, et al. Activation of persulfate by biochars from valorized olive stones for the degradation of sulfamethoxazole[J]. Catalysts, 2019, 9(5): 419.
- [8] DONG Yujie, CUI Xinxin, LU Xu, et al. Enhanced degradation of sulfadiazine by novel  $\beta$ -alaninediacetic acid-modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite coupled with peroxymonosulfate[J]. Science of the Total Environment, 2019, 662: 490-500.
- [9] LI Chenxu, WU Jaen, PENG Wei, et al. Peroxymonosulfate activation for efficient sulfamethoxazole degradation by  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\beta\text{-FeOOH}$  nanocomposites: Coexistence of radical and non-radical reactions [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 904-914.
- [10] 常西亮, 胡雪菲, 蒋煜峰, 等. 不同温度下小麦秸秆生物炭的制备及表征[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(4): 24-29.
- CHANG Xiliang, HU Xuefei, JIANG Yufeng, et al. Biochar made from wheat straw: Preparation and characterization [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 40(4): 24-29.
- [11] SHI Qianqian, ZHANG Jian, ZHANG Chenglu, et al. Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(1): 91-97.
- [12] 郑庆福, 王永和, 孙月光, 等. 不同物料和炭化方式制备生物炭结构性质的 FTIR 研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(4): 962-966.
- ZHENG Qingfu, WANG Yonghe, SUN Yueguang, et al. Study on structural properties of biochar under different materials and carbonized by FTIR [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(4): 962-966.
- [13] WAN Zhong, WANG Jianlong. Degradation of sulfamethazine antibiotics using  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$  nanocomposite as a Fenton-like catalyst [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2017, 92(4): 874-883.
- [14] ZHANG Tao, ZHU Haibo, CROUE J P. Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  spinel in water: Efficiency, stability, and mechanism [J]. Environment Science & Technology, 2013, 47(6): 2784-2791.
- [15] QI Chengdu, LIU Xitao, MA Jun, et al. Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants[J]. Chemosphere, 2016, 151: 280-288.
- [16] CHONG Shan, ZHANG Guangming, ZHANG Nan, et al. Diclofenac degradation in water by  $\text{FeCeO}_x$  catalyzed  $\text{H}_2\text{O}_2$ : Influencing factors, mechanism and pathways[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 334: 150-159.
- [17] 葛勇建, 蔡显威, 林翰, 等. 碱活化过一硫酸盐降解水中环丙沙星[J]. 环境科学, 2017, 38(12): 5116-5123.
- GE Yongjian, CAI Xianwei, LIN Han, et al. Base activation of peroxymonosulfate for the degradation of ciprofloxacin in water [J]. Environmental Science, 2017, 38(12): 5116-5123.
- [18] BARZEGAR G, JORFI S, ZAREZADE V, et al. 4-Chlorophenol degradation using ultrasound/peroxymonosulfate/nanoscale zero valent iron: Reusability, identification of degradation intermediates and potential application for real wastewater [J]. Chemosphere, 2018, 201: 370-379.
- [19] HOLGER V L, STEPHANIE B, INSA R, et al. Degradation of chlorotriazine pesticides by sulfate radicals and the influence of organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(3): 1673-1680.
- [20] LIANG Chenju, WANG Z, MOHANTY N. Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20 °C [J]. Science of the Total Environment, 2006, 370 (2/3): 271-277.
- [21] WANG Jun, DUAN Xiaoguang, GAO Jian, et al. Roles of structure defect, oxygen groups and heteroatom doping on carbon in nonradical oxidation of water contaminants [J]. Water Research, 2020, 185: 116244.
- [作者简介] 吴丹丹(1982—), 高级实验师, 硕士。E-mail: wdd582@163.com。通讯作者: 黄晓丹, 副教授。E-mail: catharineh@163.com。
- [收稿日期] 2021-11-28(修改稿)