



介孔掺硫活性炭活化过硫酸盐降解曙红 Y 废水的研究

李伊帆, 郭耀萍, 郭亚丹, 宣 铿, 黄亚雄

(东华理工大学水资源与环境工程学院, 江西南昌 330000)

[摘要] 在不同活化温度下制备了介孔掺硫活性炭(ACS-X), 通过扫描电镜(SEM)、元素分析(EA)、 N_2 -等温吸附脱附、X 射线光电子能谱(XPS)等手段对其进行表征。通过建立掺硫活性炭活化过二硫酸盐(PS)降解曙红 Y(EY)体系, 探究了孔结构性质对活性炭吸附性能和催化性能的影响。结果表明, ACS-X 的孔结构是影响活性炭吸附性能的主要因素, 而活性炭的催化性能由孔结构性质和含硫官能团的存在形式及原子分数共同影响。还考察了 ACS-X 投加量、PS 浓度、EY 浓度、溶液初始 pH 等因素对 EY 废水降解效果的影响, 探究了 PS 活化机理。结果表明, 当 PS 浓度为 3 mmol/L, ACS-800 投加量为 0.05 g/L, EY 质量浓度为 50 mg/L 时, 在 60 min 内降解率达到 100%; 酸性条件下 ACS-800/PS 体系降解 EY 的效果优于碱性条件; 捕获实验表明体系中存在 $\cdot OH$ 、 $SO_4^{\cdot -}$ 与 1O_2 , 但 1O_2 起主导作用。

[关键词] 掺硫活性炭; 孔结构; 过硫酸盐; 曙红 Y

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)05-0052-08

Eosin Y degradation by persulfate activated with mesoporous sulfur-doped activated carbon

LI Yifan, GUO Yaoping, GUO Yadan, XUAN Keng, HUANG Yaxiong

(School of Water Resources Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330000, China)

Abstract: The mesoporous sulfur-doped activated carbon (ACS-X) was prepared at different activation temperatures. It was characterized by scanning electron microscopy (SEM), elemental analysis (EA), N_2 isothermal adsorption and desorption, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Then the sulfur doped activated carbon was applied to activate persulfate (PS) to degrade eosin Y (EY), and the effects of pore structure on the adsorption and catalytic performance of activated carbon was investigated. Results showed that the pore structure of ACS-X was the main factor affecting its adsorption performance, while both pore structures and sulfur-containing functional groups affected its catalytic performance. The effects of ACS-X dosage, PS concentration, EY concentration, and initial pH on the degradation of EY wastewater were investigated, and the PS activation mechanism was explored. The experimental results showed that when the PS concentration was 3 mmol/L and the dosage of ACS-800 was 0.05 g/L, the degradation efficiency of 50 mg/L EY reached 100% within 60 min. The degradation efficiency of ACS-800/PS system in acidic condition was better than that in alkaline condition. The capture experiments showed that $\cdot OH$, $SO_4^{\cdot -}$ and 1O_2 were generated in the system, but 1O_2 plays a dominate role.

Key words: sulfur-doped activated carbon; pore structure; persulfate; eosin Y

曙红 Y 是一种典型的酸性染料, 广泛用于吸附指示剂、墨水生产、织物染色等领域。然而, 该类废水毒性大、难生物降解^[1]。如果未经处理直接排入水体中, 不仅破坏生态环境, 同时也威胁人体健康。因此, 如何有效处理此类酸性染料废水是目前环境修复领域面临的一个重要问题。

近年来, 过硫酸盐(PS/PMS)高级氧化技术因具有自由基寿命长、氧化能力强且不产生二次污染等优点, 在难降解废水处理领域中受到广泛关注。如董康妮等^[2]使用磺化生物炭活化 PS 去除水中盐酸四环素, 万志豪等^[3]使用光助 PS 氧化处理苯甲羟肟酸。该技术在降解过程中, 主要是以 PS/PMS 活化产

[基金项目] 国家自然科学基金项目(22006011); 东华理工大学博士研究启动基金(DHBK2019108, DHBK2019109)

生的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和伴生的活性氧($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$)为氧化物种,实现难降解有机污染物的降解矿化^[4]。因此,高效活化PS/PMS产生氧化物种是该技术的关键问题。

目前,活化过硫酸盐的方法主要有热活化法、紫外光活化法、碱活化法、过渡金属催化活化法和炭基材料催化活化等^[5]。其中,炭基材料由于具有比表面积大、孔结构发达、无金属、易于再生且可制备活性炭的前驱体来源丰富等优点,在活化过硫酸盐处理难降解有机污染物领域中受到广泛关注^[6]。姚晨辉^[7]使用活性炭(AC)活化过硫酸钾(PS)降解对氯苯胺(PCA),PS/AC体系对PCA的去除率为41%,证实活性炭可活化PS实现污染物的降解。然而,活性炭本身活性位点较少,表现出的活化PS/PMS性能较差,需对AC进行改性处理,以进一步提升其活化性能。研究表明,向AC表面引入杂原子是提高AC活化PS性能的重要手段^[6]。笔者所在团队前期在活性炭表面掺杂硫原子等方面做了大量的工作^[8-13],研究证实掺杂硫原子可有效提高活性炭的过硫酸盐催化活性。但一系列工作只考察了硫元素本身对催化性能的提高机制。需要注意的是,炭基材料的比表面积、孔结构性质也可能对污染物的吸附及降解产生重要影响,而这一点在前期研究工作中尚未考察。

基于此,笔者拟以葡萄糖为碳源,硫粉为硫源,以纳米氧化镁粉末为模板剂,通过调控活化温度制备一系列孔结构性质不同的掺硫活性炭(ACS-X)。将该活性炭用于活化PS降解曙红Y(EY)废水,由此探究孔结构性质对活性炭催化性能的影响。此外,考察了ACS-X投加量、PS浓度、EY浓度、初始pH等因素对ACS-800/PS体系降解EY的影响。利用自由基捕获实验及EPR探究了活性炭活化PS的机理,并探究了活性炭的重复利用性能,以期对环境中的酸性染料的处理提供新的思路与方法。

1 材料与方法

1.1 试剂

D(+)-葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 99%)、硫粉(S)、盐酸(HCl)、过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\geq 99.5\%$)、曙红Y($\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{Na}_2\text{O}_5$)购于上海麦克林生化科技有限公司;纳米氧化镁粉末(MgO , 98%)、购于江苏先丰纳米材料科技有限公司;氢氧化钠(NaOH)、氯化钾(KCl)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、

硝酸钾(KNO_3)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、L-组氨酸($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$, $\geq 99\%$)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。所有化学品均为分析纯及以上级别,实验用水为去离子水。

1.2 材料制备

首先,在磁力搅拌下,将2.0 g葡萄糖溶解于40 mL去离子水中,然后加入1.0 g氧化镁纳米粉末和0.05 g硫粉,持续搅拌,获得均匀的分散体;将该分散体置于油浴锅中于150 °C加热搅拌,至溶液中水分蒸发得到深棕色固体;充分研磨固体至均匀;在管式炉中Ar氛围下,将该固体以5 °C/min的加热速率分别加热至600、700、800、900 °C并保持1 h得到黑色固体;待自然冷却后,将黑色固体用200 mL 10%的HCl洗涤,再用去离子水洗涤至上清液呈中性;最后将其在70 °C的条件下干燥24 h,并将该样品研磨成粉末状,得到掺硫活性炭,不同活化温度条件下制备所得掺硫活性炭记为ACS-X(其中X分别为600、700、800、900)。

1.3 催化剂表征

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, QUANTA FEG 450, 美国FEI)表征样品的微观形貌,所有样品喷金处理;采用氮气等温吸附脱附仪(3Flex 5.02, 美国麦克)测定样品的比表面积和孔结构,比表面积采用多点Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算;采用元素分析仪(EA, Unicube, 德国艾利蒙塔)测定样品中元素组成,其中O元素质量分数由差减法计算所得;采用X射线光电子能谱仪(XPS, Escalab 250Xi, 美国赛默飞世尔)分析样品表面元素组成和化学状态。

1.4 实验方法

在250 mL锥形瓶中加入200 mL, 50 mg/L的EY溶液,向其中投加一定量的ACS-X,将之置于25 °C, 220 r/min的恒温振荡箱中振荡,待吸附30 min后,向上述溶液后立即加入一定量的PS并继续振荡。根据实验需要,每隔一定时间,用5 mL注射器取样并采用0.22 μm 的水系滤膜过滤。在考察初始溶液pH对EY降解效率的影响时,在向反应溶液中投加活性炭之前,用0.1 mol/L的HCl或0.1 mol/L的NaOH调节溶液的pH到预定值。采用紫外可见分光光度计(721G, 上海精密科学仪器, 波长505 nm)测定EY浓度,EY的去除率由式(1)计算,式中 C_0 为初始EY浓度, C 为给定反应时间时的EY浓度。所有实验均重复进行,结果显示相对误差小于 $\pm 5\%$ 。

$$\eta = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 ACS-X 的理化性质

2.1.1 形貌与孔结构分析

ACS-X 的形貌如图 1 所示。

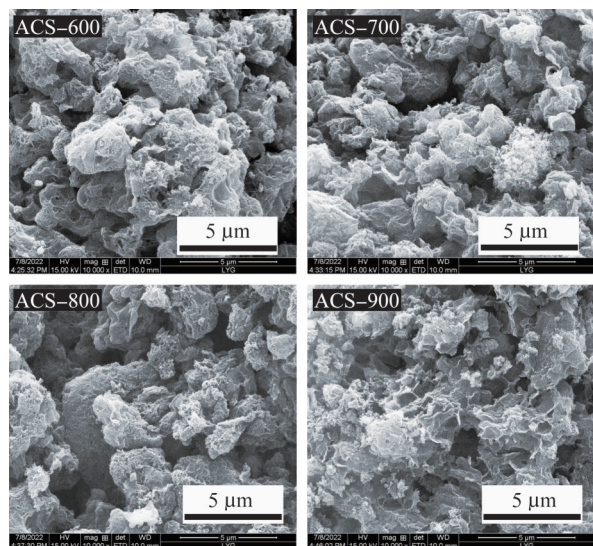


图 1 ACS-X 的 SEM

Fig. 1 The SEM images of ACS-X

由图 1 可知,各催化剂表面粗糙且有形状不规则的孔道结构。随着活化温度的增加,催化剂表面的孔道数量逐渐增多。

采用氮气等温吸脱附对材料孔结构进行表征,氮气等温吸脱附曲线和孔径分布如图 2 所示,材料结构参数如表 1 所示。

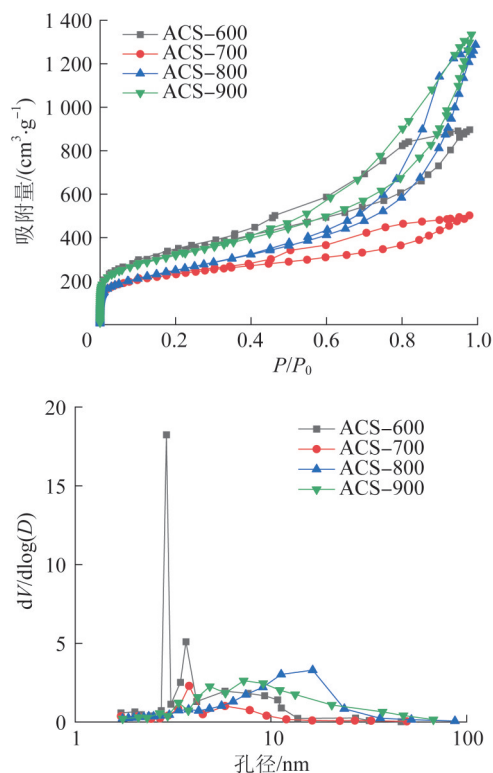


图 2 ACS-X 活性炭的氮气等温吸脱附曲线和孔径分布

Fig. 2 N₂ sorption isotherms, and pore size distributions of ACS-X activated carbons

表 1 ACS-X 活性炭的孔结构参数

Table 1 The porous structural parameter of ACS-X activated carbons

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	微孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
ACS-600	1 198	1.39	0.26	4.64
ACS-700	836	0.78	0.25	3.73
ACS-800	889	1.99	0.02	8.96
ACS-900	1 142	2.07	0.10	7.24

由图 2、表 1 可知,ACS-X 活性炭的孔结构主要以介孔形式存在。其中 ACS-600 样品的孔径最小,主要集中在 3 nm 左右,且呈现出的比表面积最大,约为 1 198 m²/g。这可能是由于在较低的炭化温度下,该样品的芳构化及石墨化程度较低,在后期用盐酸清洗样品时,使得大量挥发物溢出,形成孔径更小的孔道结构。而随着炭化温度的提高,碳材料的石墨化程度提高,结构变得更加稳定,后期盐酸清洗样品时,主要去掉的是模板剂。因此在 700、800 °C 炭化得到的样品孔径较大,比表面积有所下降。当炭

化温度进一步升高到 900 °C 时,由于炭化温度过高,孔结构坍塌,形成的孔径较小(7 nm),而比表面积略微增大(1 142 m²/g)。

2.1.2 表面物化性质分析

采用 EA 对材料的元素组成进行分析,结果如表 2 所示。

由表 2 可知,在 600~800 °C 范围内,随着活化温度的升高,S 元素质量分数逐渐增加;当活化温度继续升高至 900 °C 时,S 质量分数相对减小。这是因为在温度低的情况下,S 原子不能有效掺杂到碳骨架

表2 ACS-X 活性炭的元素组成

Table 2 The elemental composition of ACS-X activated carbons

样品	C 质量 分数/%	H 质量 分数/%	O 质量 分数/%	S 质量 分数/%
ACS-600	69.72	2.79	25.43	2.06
ACS-700	71.05	1.85	23.6	3.50
ACS-800	82.92	0.88	12.66	3.54
ACS-900	61.25	0.96	35.00	2.79

上,随着炭化温度的升高,掺S质量分数逐渐增加,当温度继续升高到900℃时,由于挥发量增加导致掺S质量分数下降。由元素分析结果可知,通过调节炭化温度,可以制备出硫质量分数不同的活性炭。

采用XPS分析检测了活性炭表面S物种的存在形式及原子分数,结果如图3所示。

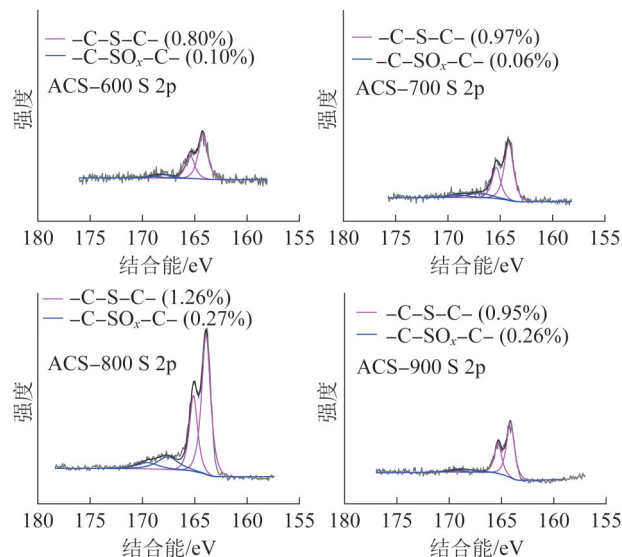


图3 ACS-X 活性炭的XPS S 2p谱图

Fig. 3 The XPS S 2p spectra of ACS-X

由图3可知,含硫官能团主要以2种形式存在,其中164.0 eV和165.2 eV为噻吩硫官能团(—C—S—C—),168.4 eV和169.5 eV为氧化硫官能团($\text{—C—SO}_x\text{—C—}$, x 分别为2、3、4)^[14],且硫物种主要以 —C—S—C— 官能团形式存在(>80%)。前期研究证实^[8-13],在掺硫活性炭中 $\text{—C—SO}_x\text{—C—}$ 官能团为酸性官能团,会提高活性炭表面酸度,不利于电子转移,而 —C—S—C— 官能团中的S原子通过改变邻近碳原子自旋密度,提高活性炭的给电子能力,是提高活性炭PS催化性能的主要活性位点。 —C—S—C— 的原子分数:ACS-800>ACS-700>ACS-900>ACS-600。

2.2 ACS-X 活化PS降解EY的影响因素分析

2.2.1 不同催化体系降解EY性能分析

在EY初始质量浓度为50 mg/L, ACS-X投加量为0.05 g/L, PS浓度为3 mmol/L, 反应温度为25℃, 初始pH为自然pH的条件下, 考察不同催化体系对EY的吸附效率和降解效率, 结果如图4所示。

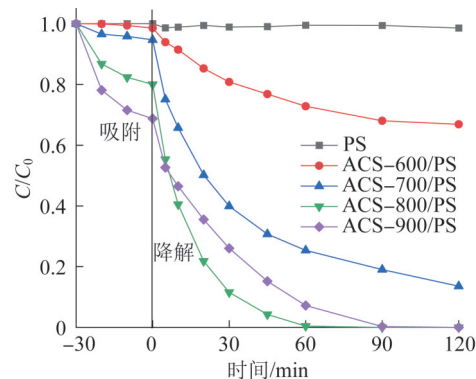


图4 在不同反应体系下EY的去除情况

Fig. 4 The removal of EY under various reaction systems

由图4可知,单独使用PS时,EY的降解效果几乎为0。向EY溶液中分别添加ACS-600、ACS-700、ACS-800、ACS-900,吸附30 min后,EY的吸附效率分别为1.5%、5.3%、20%、31.2%。待加入PS后,EY的降解效率均增加,但降解效果显著不同。60 min时,在上述4种材料作用下,降解率分别为27.2%、74.6%、100%、92.8%。以上数据表明,这4种材料的吸附性能:ACS-900>ACS-800>ACS-700>ACS-600;催化性能:ACS-800>ACS-900>ACS-700>ACS-600。

结合氮气等温吸附脱附结果可知,虽然ACS-600的比表面积最大,但其孔径最小,而EY属于大分子染料,无法进入小孔道,导致其吸附性能最小。随着活化温度的提高,活性炭的孔径增大,比表面积逐渐增大,对应的吸附性能逐渐提高,这说明孔结构对活性炭的吸附性能有重要的影响。一般而言,材料比表面积越大,孔结构越发达,越有利于污染物的吸附以及活性位点的暴露,进而影响材料的催化性能。由此推断,4种材料的催化性能:ACS-900>ACS-800>ACS-700>ACS-600,这与实验结果不相吻合,说明有其他因素影响材料的催化性能。前期研究表明,噻吩硫官能团是活化PS的重要活性位点,噻吩硫官能团原子分数越高,活性炭的催化性能越强。结合XPS结果可知,噻吩硫官能团原子分数:ACS-800>ACS-700>ACS-900>ACS-600。若噻吩硫官能团是

影响活性炭催化性能的主要因素,则4种材料的催化性能顺序理应如此,但这与实验结果不相吻合,说明在催化体系中,活性位点和孔结构性质共同影响材料的催化活性。其中ACS-600活性炭的孔径最小,噻吩硫官能团原子分数最低,所表现出的催化活性最差。ACS-800的比表面积小于ACS-900,但其噻吩硫官能团原子分数最高,表现出卓越的催化性能。ACS-900的噻吩硫官能团原子分数低于

ACS-700,但其吸附性能较高,表现出较好的催化性能。以上结果表明,孔结构性质是影响活性炭吸附性能的主要因素,而孔结构性质和含硫官能团共同影响决定活性炭的催化性能。

2.2.2 反应条件对EY去除效果的影响

选择性能最佳的ACS-800催化剂作为研究对象,详细考察各种反应条件对EY去除效率的影响,结果如图5所示。

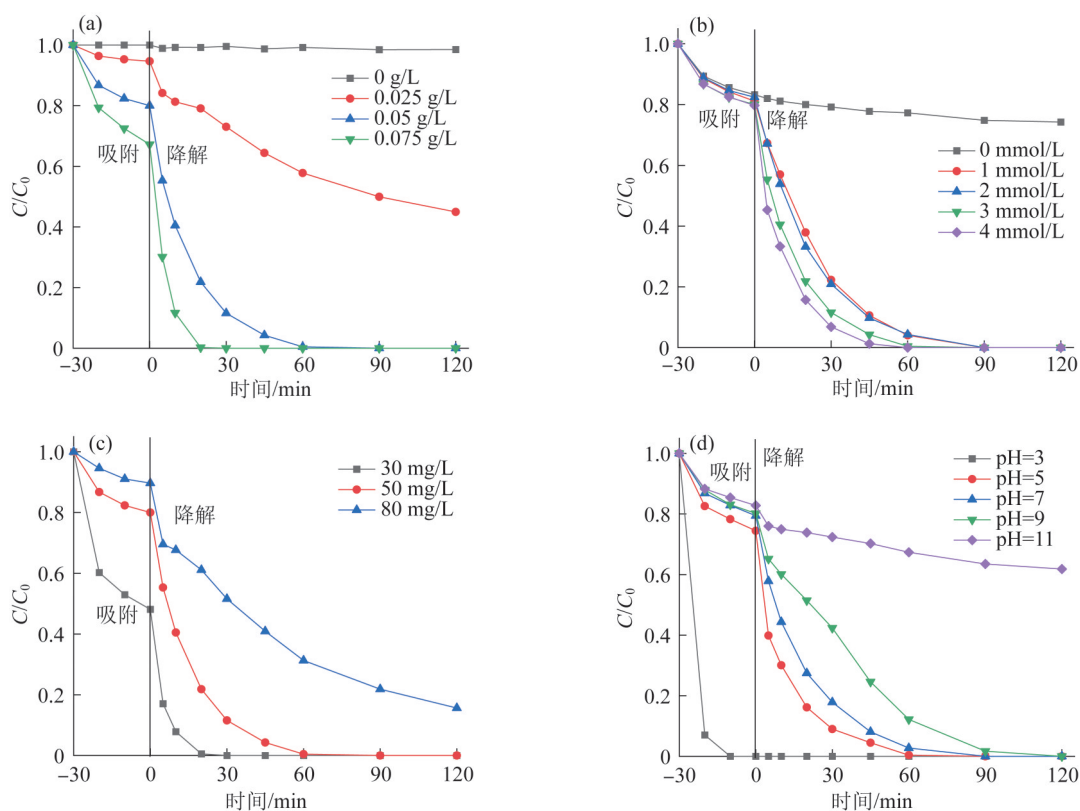


图5 ACS-800投加量(a)、PS浓度(b)、EY浓度(c)、溶液初始pH(d)对EY去除效率的影响

Fig. 5 The effect of ACS-800 loading (a), PS concentration (b), EY concentration (c), and initial pH (d) on the removal of EY

由图5(a)可知,随着ACS-800投加量的增加,EY的吸附速率和降解速率均提高,这是因为较高投加量的催化剂可以提供更多的吸附位点和活性位点用于吸附EY和活化PS产生自由基降解EY;由图5(b)可知,当PS投加量逐渐增加时,EY的降解率逐渐增大,这可能是因为PS浓度增加,PS与催化剂表面的活性位点接触几率增大,反应体系中活性自由基的浓度增多^[11],从而促进了EY降解。当PS浓度为4 mmol/L时,EY可在60 min内完全去除;由图5(c)可知,随着EY初始质量浓度的增加(30~80 mg/L),EY的吸附效率和降解效率逐渐减小;由图5(d)可知,在强酸条件下(pH=3)时,EY在20 min

内被完全吸附,这是由于曙红Y为酸性染料,在水中离解成带负电荷的阴离子,而测得ACS-800的表面零点电荷为pH=5.3,当零点电荷>体系pH(即5.3>3)时,ACS-800表面带正电荷,ACS-800的正电荷与EY负电荷相互吸引,从而导致EY迅速被吸附完全。随着pH逐渐上升,催化剂表面电荷发生变化(由正电荷变为负电荷),对EY的吸附能力逐渐减小。加入PS后,随着溶液pH的增加,EY的降解速率逐渐减小,一方面主要是因为大量带有负电荷的氢氧根离子(OH⁻)可吸附在ACS-800材料表面,在静电斥力影响下PS与催化剂接触面积减小,从而影响对PS的活化;另一方面,在强碱条件下,硫酸根自由基与

水反应可生成大量的羟基自由基,而羟基自由基的氧化电动势(1.8 V)要明显小于硫酸根自由基的氧化电动势(2.5~3.1 V)^[15],最终导致EY的降解效率显著下降。

2.3 ACS-800催化剂的重复利用性能

ACS-800催化剂每次使用后依次用去离子水和

甲醇洗涤数次、过滤、回收,并在 100 ℃ 的烘箱中干燥 12 h, ACS-800 催化剂重复使用结果如图 6(a)所示。为探明催化剂失活的原因,对 ACS-800 使用前后的孔结构和表面 S 的存在形式及原子分数进行了表征,结果分别如图 6(b)~图 6(d)、表 3 所示。

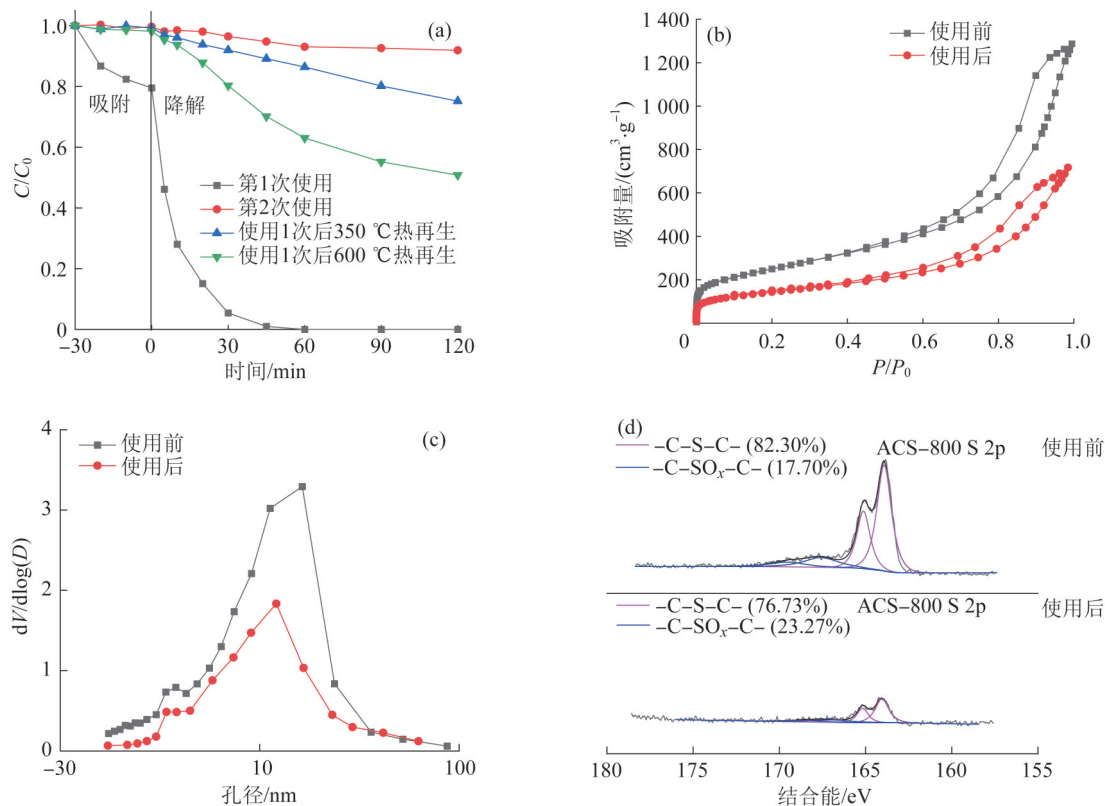


图6 ACS-800活性炭的重复利用性和热再生性(a);ACS-800活性炭使用前后的氮气等温吸附脱附曲线图(b);孔径分布图(c)和XPS S 2p谱图(d)

Fig. 6 Reusability and regeneration of ACS-800(a), N_2 sorption isotherms(b), pore size distributions(c) and the XPS S 2p spectra of ACS-800 before and after use(d)

表3 ACS-800活性炭使用前后的孔结构参数

Table 3 The porous structural parameter of ACS-800 before and after use

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
使用前	889	1.99	0.02	8.96
使用后	517	1.11	0.02	8.60

由图 6(a)可知, ACS-800 活性炭连续使用 2 次后, EY 的降解效率显著下降(8%), 说明活性炭严重失活; 由图 6(b)、图 6(c)、表 3 可知, ACS-800 活性炭经使用后, 由于孔道内吸附了污染物, 使 ACS-800 催化剂的比表面积由使用前的 $889 \text{ m}^2/\text{g}$ 减小到第 1 次使用后的 $517 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容由 $1.99 \text{ cm}^3/\text{g}$ 减少至 1.11

cm^3/g , 这将导致活性炭暴露的活性位点减小, 活性炭的吸附性能和氧化性能变差; 由图 6(d)可知, ACS-800 使用 1 次后, 由于在高氧化环境条件下硫酸根自由基的键合氧化, 噻吩硫官能团原子分数由 82.30% 下降到 76.73%, 氧化硫官能团原子分数由 17.70% 上升到 23.27%。而前期研究表明氧化硫官能团作为酸性官能团, 不利于电子转移, 噻吩硫官能团中的 S 原子通过改变邻近碳原子电子密度, 可提高活性炭的供电子能力^[8-13]。因此, 活性炭使用后, 由于表面含硫官能团发生改变, 使其催化性能下降。

为进一步验证催化剂失活原因, 将收集到的使用 1 次后的活性炭在管式炉中 Ar 氛围下, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的

加热速率分别加热至 350 °C 和 600 °C 并保持 1 h 进行热再生。热再生后活性炭的氧化性能可以得到部分恢复, 且恢复程度随温度的升高而增加, 其中 350 °C 热再生的 EY 降解效率由 8% 提高到 25%, 600 °C 热再生的 EY 降解效率由 8% 提高到 50%, 这是由于加热可将催化剂孔道内污染挥发去除, 使催化剂活性位点重新暴露出来, 含硫官能团发生变化, 从而部分恢复催化活性。

2.4 ACS-800 催化剂活化 PS 降解 EY 机制分析

为探究 ACS-800 活化 PS 降解 EY 过程中的反应机理, 采用 EPR 手段对反应体系中可能存在的活性物种进行检测^[16]。利用 DMPO 作为捕获剂鉴定 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的存在情况, 结果如图 7 所示。

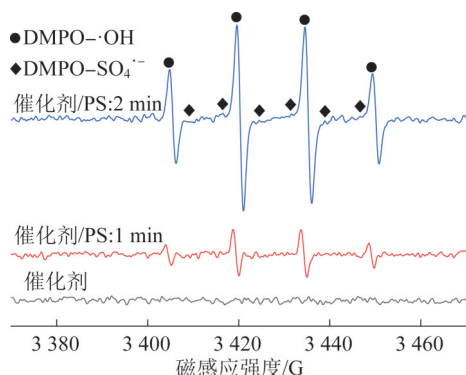


图 7 利用 DMPO 作为捕获剂鉴定 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的存在情况

Fig. 7 Use DMPO as a capture agent to identify the existence of $\cdot\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$

由图 7 可知, 单独添加 PS 时, 没有 $\text{DMPO}-\cdot\text{OH}$ 和 $\text{DMPO}-\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的特征峰出现, 而当体系中同时存在 ACS-800 和 PS 时, 均检测到 $\text{DMPO}-\cdot\text{OH}$ 和 $\text{DMPO}-\text{SO}_4^{\cdot-}$ 特征峰, 且反应时间由 1 min 延长到 2 min 后, 特征峰的峰强度逐渐增强, 这说明 ACS-800 催化剂可有效持续活化 PS 生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。

利用 TEMP 作为捕获剂鉴定单线态氧($^1\text{O}_2$)的存在情况, 结果如图 8 所示。

由图 8 可知, 在 ACS-800/PS 体系中, 有 $^1\text{O}_2$ 生成, 且随着反应时间的延长, $^1\text{O}_2$ 的量逐渐增加。EPR 结果表明该反应体系中同时存在 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 活性物种。

为进一步鉴别何种活性物种起主导作用, 分别以乙醇(EtOH, 300 mmol/L)和 L-组氨酸(LHD, 30 mmol/L)为自由基清除剂进行了捕获实验, 其中 EtOH 主要用于捕获溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, LHD 主要捕获溶液中的 $^1\text{O}_2$ ^[17-18], 考察不同捕获剂对 EY 去除效率的影响, 结果如图 9 所示。

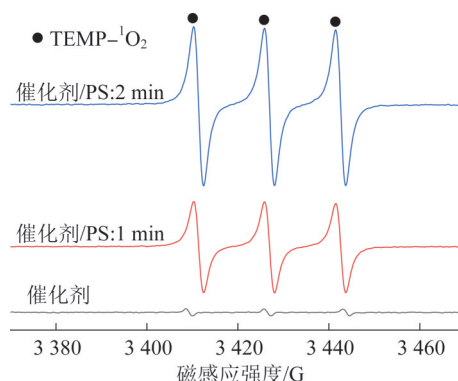


图 8 TEMP 作为捕获剂鉴定单线态氧($^1\text{O}_2$)的存在情况

Fig. 8 TEMP is used as a capture agent to identify the existence of singlet oxygen($^1\text{O}_2$)

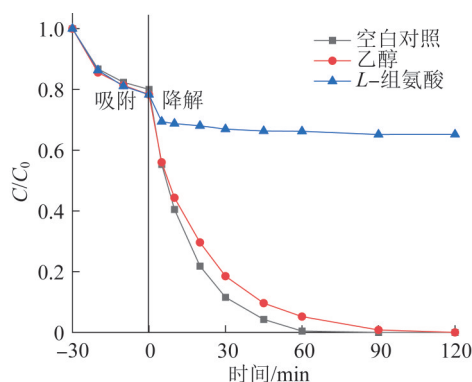


图 9 不同捕获剂对 EY 去除效率的影响

Fig. 9 Effect of different capture agents on EY removal efficiency

由图 9 可知, 体系中加入乙醇后, EY 的降解率稍有下降, 但下降幅度很小, 而当体系中加入 LHD 时, EY 的降解效率显著降低, 这说明体系中虽然有 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 等活性物种生成, 但 $^1\text{O}_2$ 起主导作用。

3 结论

(1) 成功制备了系列孔结构性质和掺硫量不同的活性炭材料(ACS-X), 并用其活化 PS 处理 EY。研究表明, 掺硫活性炭的孔结构是影响活性炭吸附性能的主要因素, 而孔结构性质和含硫官能团的存在形式及原子分数共同影响活性炭的催化性能。

(2) 在 ACS-800(0.05 g/L) 和 PS(3 mmol/L) 共同作用下, EY(50 mg/L) 的去除率可达 100%。反应条件对 EY 的降解效率有重要影响, 其中 EY 的降解效率随 ACS-800 投加量、PS 浓度的增加而增加, 随 EY 浓度、pH 的增加而减小。

(3) ACS-800 催化剂使用后, 其比表面积减小、

孔结构堵塞和表面含硫官能团原子分数发生变化,从而导致EY的降解率下降;通过热再生可使其活性得到一定程度的恢复。

(4)通过借助EPR和自由基捕获实验进行机理研究,结果表明ACS-800活化PS降解EY反应体系中存在 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 活性物种,但 $^1\text{O}_2$ 起主导作用。

参考文献

- [1] 白晓龙,冯启言,乔启成,等.酸性染料废水处理技术研究现状[J].印染助剂,2020,37(3):16-19.
BAI Xiaolong, FENG Qiyan, QIAO Qicheng, et al. Research status of acid dye wastewater treatment technology[J]. Textile Auxiliaries, 2020, 37(3): 16-19.
- [2] 董康妮,谢更新,晏铭,等.磺化生物炭活化过硫酸盐去除水中盐酸四环素[J].中国环境科学,2022,42(8):3650-3657.
DONG Kangni, XIE Gengxin, YAN Ming, et al. Removal of tetracycline hydrochloride from aqueous solutions by sulfonated biochar-activated persulfate[J]. China Environmental Science, 2022, 42(8): 3650-3657.
- [3] 万志豪,潘家豪,王春英,等.光助过硫酸盐氧化处理苯甲羟肟酸的研究[J].工业水处理,2022,42(7):118-124.
WAN Zhihao, PAN Jiahao, WANG Chunying, et al. Degradation of benzhydroxamic acid by UV activated persulfate[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(7): 118-124.
- [4] 宋晨杰.过硫酸盐高级氧化技术降解水中污染物研究[D].郑州:郑州大学,2021.
SONG Chenjie. Study on degradation of pollutants in water by persulfate advanced oxidation technology[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2021.
- [5] 米记茹,田立平,刘丽丽,等.过硫酸盐活化方法的研究进展[J].工业水处理,2020,40(7):12-17.
MI Jiru, TIAN Liping, LIU Lili, et al. Research progress on persulfate activation method[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(7): 12-17.
- [6] 肖鹏飞,安璐,韩爽.炭质材料在活化过硫酸盐高级氧化技术中的应用进展[J].化工进展,2020,39(8):3293-3306.
XIAO Pengfei, AN Lu, HAN Shuang. Research advances on applying carbon materials to activate persulfate in advanced oxidation technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(8): 3293-3306.
- [7] 姚晨辉.活性炭非自由基活化过硫酸盐氧化去除水中含氯有机污染物[D].广州:华南理工大学,2019.
YAO Chenhui. Persulfate non-radical activation by activated carbon for removal of chlorinated organic contaminants in water[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [8] GUO Yaoping, ZENG Zequan, LI Yulin, et al. Catalytic oxidation of 4-chlorophenol on in situ sulfur-doped activated carbon with sulfate radicals[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 179: 257-264.
- [9] GUO Yaoping, ZENG Zequan, LI Yulin, et al. In-situ sulfur-doped carbon as a metal-free catalyst for persulfate activated oxidation of aqueous organics[J]. Catalysis Today, 2018, 307: 12-19.
- [10] GUO Yaoping, ZENG Zequan, ZHU Youcai, et al. Catalytic oxidation of aqueous organic contaminants by persulfate activated with sulfur-doped hierarchically porous carbon derived from thiophene[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 635-644.
- [11] GUO Yaoping, ZENG Zequan, LIU Yongjin, et al. One-pot synthesis of sulfur doped activated carbon as a superior metal-free catalyst for the adsorption and catalytic oxidation of aqueous organics[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(9): 4055-4067.
- [12] GUO Yaoping, XUAN Keng, LI Yifan, et al. Effect of activation time on sulfur-doped porous carbon for efficient degradation of organic pollutants with persulfate[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 651: 129612.
- [13] GUO Yaoping, XUAN Keng, PU Chenxi, et al. Effect of activator/precursor mass ratio on sulfur-doped porous carbon for catalytic oxidation of aqueous organics with persulfate[J]. Chemosphere, 2022, 303: 135192.
- [14] LIU Hui, SUN Ping, FENG Mingbao, et al. Nitrogen and sulfur co-doped CNT-COOH as an efficient metal-free catalyst for the degradation of UV filter BP-4 based on sulfate radicals[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 187: 1-10.
- [15] ZHANG Botao, ZHANG Yang, TENG Yanguo, et al. Sulfate radical and its application in decontamination technologies[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2015, 45(16): 1756-1800.
- [16] 赵娟娟,丘烨铃,胡赞,等.改性活性炭催化过硫酸盐处理甲基橙废水[J].工业水处理,2022,42(1):115-120.
ZHAO Juanjuan, QIU Yeling, HU Yun, et al. Treatment methyl orange with persulfate activated by modified activated carbon[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(1): 115-120.
- [17] 曹媛,李晓东,彭昌盛,等.浸渍热解法制备铁改性生物炭活化过硫酸盐去除2,4-二硝基甲苯[J].环境工程,2021,39(11):135-142.
CAO Yuan, LI Xiaodong, PENG Changsheng, et al. Removal of 2, 4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron modified biochar prepared by dipping-pyrolysis process[J]. Environmental Engineering, 2021, 39(11): 135-142.
- [18] GAO Yuan, WANG Qing, JI Guozhao, et al. Degradation of antibiotic pollutants by persulfate activated with various carbon materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132387.

[作者简介] 李伊帆(1999—),硕士研究生。E-mail: 244030609@qq.com。通讯作者:郭耀萍,博士,讲师。E-mail: guoyaopingshh@ecut.edu.cn。

[收稿日期] 2023-03-29(修改稿)