



活性碳纤维—聚合铁酞菁/过氧化氢催化体系 对高氯盐废水中磺胺氯哒嗪的降解

宋磊,李楠,竺哲欣,吕汪洋

(浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室,杭州 310018)

摘要:为降解高氯盐废水中抗生素类有机污染物,以活性碳纤维(ACF)为载体,经一步煅烧法将聚合铁酞菁(FePPc)负载到 ACF 上制备催化剂(记作 ACF-FePPc),并通过 ACF-FePPc 活化 H_2O_2 ,构建 ACF-FePPc/ H_2O_2 催化体系。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射和 X 射线光电子能谱等分析 ACF-FePPc 的微观形貌、晶体结构和表面元素分布。模拟高氯盐下 ACF-FePPc 活化 H_2O_2 降解磺胺氯哒嗪(SCP)的实验,并通过电子顺磁共振技术及自由基捕获实验分析 ACF-FePPc 催化机理。结果表明:FePPc 均匀分散到 ACF 表面,避免了 FePPc 在催化过程中的团聚现象;相比于 FePPc,ACF-FePPc 催化剂可获得更好的热稳定性以及更大的比表面积;ACF-FePPc 可在 180 min 内对高氯盐下 SCP 的降解率达到 98% 以上,且 pH 适用范围较宽、循环利用性好;ACF-FePPc 活化 H_2O_2 生成的 $\cdot OH$ 是降解 SCP 的主要活性种,同时 $\cdot OH$ 和 Cl^- 互相作用产生的 $HOCl\cdot^-$ 和 $Cl\cdot$ 对 SCP 也具有破坏作用。该催化剂制备工艺简单且具备高效催化性能,为后续处理高氯盐废水中抗生素类有机污染物提供了一种新思路。

关键词: 聚合铁酞菁;活性碳纤维;催化机理;自由基;高氯盐废水;磺胺氯哒嗪

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2023) 09-0595-09

引文格式:宋磊,李楠,竺哲欣,等. 活性碳纤维—聚合铁酞菁/过氧化氢催化体系对高氯盐废水中磺胺氯哒嗪的降解[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(5):595-603.

Reference Format: SONG Lei, LI Nan, ZHU Zhexin, et al. Degradation of sulfachloropyridazine in high chloride wastewater by activated carbon fiber-polymeric iron phthalocyanine/hydrogen peroxide[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(5): 595-603.

Degradation of sulfachloropyridazine in high chloride wastewater by activated carbon fiber-polymeric iron phthalocyanine/hydrogen peroxide

SONG Lei, LI Nan, ZHU Zhexin, LÜ Wangyang

(National Engineering Laboratory for Textile Fiber Materials and Processing Technology,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To degrade antibiotic organic pollutants in high chloride salt wastewater, a catalyst (denoted as ACF-FePPc) was prepared by loading polymerized iron phthalocyanine (FePPc) onto ACF taking activated carbon fiber (ACF) as carrier by one-step calcination, and the ACF-FePPc/ H_2O_2 catalytic system was constructed by activating H_2O_2 with ACF-FePPc. The morphology, crystal structure and surface elements of ACF-FePPc were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy, etc. The degradation of sulfachloropyridazine (SCP) by ACF-FePPc activating H_2O_2 under high chloride salt was simulated, and the catalytic mechanism of ACF-FePPc was analyzed by electron paramagnetic resonance and free radical capture experiment. Results show that FePPc

收稿日期: 2022-12-06 网络出版日期: 2023-05-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(51703201)

作者简介: 宋磊(1997-),男,江苏淮安人,硕士研究生,主要从事有机废水催化降解方面的研究。

通信作者: 李楠, E-mail: linan@zstu.edu.cn

is uniformly dispersed on the surface of ACF, avoiding agglomeration of FePPc in the catalytic process. Compared to FePPc, ACF-FePPc catalyst exhibits better thermal stability and larger specific surface area. The degradation rate of SCP under high chlorine salts by ACF-FePPc reaches more than 98% within 180 min with a wide pH range and good recyclability. The $\cdot\text{OH}$ generated by ACF-FePP activating H_2O_2 is the leading active species for SCP degradation, while the $\text{HOCl}\cdot^-$ and $\text{Cl}\cdot$ generated by the interaction of $\cdot\text{OH}$ and Cl^- also have destructive effects on SCP. The simple preparation process and high catalytic performance of the catalyst provide a new idea for the subsequent treatment of antibiotic organic pollutants in high chloride salt wastewater.

Key words: polymeric iron phthalocyanine; activated carbon fiber; catalytic mechanism; free radicals; high chlorine salt wastewater; sulfachloropyridazine

0 引言

高盐有机废水是指混合液中含盐质量分数至少为1%(以NaCl含量计)的废水,通常因含盐量高、成分复杂等因素,会对水体环境造成极大危害^[1-2]。生物法是常用的有机废水处理工艺,然而抗生素的抗菌特性以及高含盐量不利于微生物的生长,限制了生物法在抗生素类高盐有机废水中的应用^[3-6]。为了克服生物法在处理抗生素类高盐有机废水中的局限性,通过对高盐有机废水中的抗生素进行预处理,降低生物毒性,以便后续生物降解成为国内外学者研究热点。

高级氧化工艺(Advanced oxidation processes, AOPs)具有反应速度快、适用范围广、无二次污染等特征,被广泛用于处理有机废水。AOPs通过在光、声、电、催化剂等反应条件下产生大量具有强氧化性的活性种,可以快速破坏有机污染物的结构,以达到降解有机污染物的目的^[7-9]。然而,该工艺在处理高盐废水时存在一定弊端。Yuan等^[10]在对偶氮染料进行脱色实验时发现,高浓度氯离子对染料的降解存在抑制效果,无机盐会捕获催化体系中产生的自由基,导致AOPs的效率大幅度降低。王露等^[11]通过聚合物粘结、相转化和焙烧制备催化剂,在高浓度NaCl、 Na_2SO_4 及其混合液下可以有效降解苯酚,催化剂的催化性能不受无机盐的抑制。由此可见,AOPs处理高盐有机废水的关键在于建立适用于高盐环境下的催化体系。

金属酞菁(MPc)作为理想的仿生催化剂表现出良好的结构稳定性和氧化还原能力,在催化领域备受青睐^[12]。Anandhababu等^[13]以稳定的MPc环作为骨架,制备了平面结构的聚金属酞菁(MPPc),扩大了 π 电子的共轭体系,增加了金属活性中心,获得了更好的氧化还原性和化学稳定性。

然而,将MPPc直接作为催化剂处理有机废水时,难以完全发挥催化性能,且不利于回收利用。Chu等^[14]采用球磨法将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和MPPc以 π - π 叠加方式相结合,制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MPPc}$ 催化剂,提高了对卡马西平光催化降解性能和 CO_2 还原效率;次素琴等^[15]将单体钴酞菁聚合在多孔炭修饰的玻碳电极(PC/GC)表面,制备了多孔炭载聚钴酞菁的修饰电极(Co-TAPc/PC/GC),对酚类物质表现更高的电催化性能、重复性和稳定性。活性碳纤维(ACF)作为一种多孔碳材料,具有稳定性高、比表面积大、吸附能力强等特点^[16-18],被广泛应用于催化反应和水体污染处理。若以ACF为载体,将MPPc负载到ACF上制备催化剂,不仅可以提高催化剂的吸附性能,还可以使MPPc暴露更多的活性位点,增强催化性能,并且有利于催化剂的回收和循环利用。

为制备低成本、高活性的催化剂处理高氯盐废水中抗生素类有机污染物,本文以ACF为载体,通过一步煅烧法将聚合铁酞菁(FePPc)负载到ACF表面,制备活性碳纤维-聚合铁酞菁(ACF-FePPc)复合催化剂。对ACF-FePPc的微观形貌、晶体结构、表面元素等进行测试表征,同时以磺胺氯哒嗪(SCP)为目标污染物,构建ACF-FePPc/ H_2O_2 催化体系,模拟在高氯盐下ACF-FePPc活化 H_2O_2 降解SCP的实验,利用电子顺磁共振技术及自由基捕获实验分析其催化机理。本文期望通过ACF-FePPc高效降解高氯盐下的SCP,为探索催化剂处理高盐有机废水提供了思路和理论参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

尿素(99.0%)、钼酸铵(99.0%)、氯化铵(99.5%)和氢氧化钠(97%),均为分析纯,购自杭州高晶细化工有限公司;柠檬酸铁、氯化钠(99.5%)、

四氢呋喃(99.5%)、均苯四甲酸二酐(96.0%)、磺胺氯哒嗪(99.0%)、对苯醌(97%)、L-组氨酸(98%)和叔丁醇(99.0%),均为分析纯,购自阿拉丁试剂有限公司;双氧水(H_2O_2 , 30%),分析纯,购自上海凌峰化学试剂有限公司;活性碳纤维($(250 \pm 20) \text{ g/m}^2$)购自江苏苏通碳纤维有限公司。

1.2 ACF-FePPc 催化剂的制备

先取一定量的 ACF 放在 100°C 的去离子水中煮沸 1 h 以去除无机盐等杂质,随后将 ACF 洗干净后放在 50°C 烘箱中烘干待用。采用一步煅烧法,以 ACF 为载体,将处理后的 ACF、柠檬酸铁、氯化铵、尿素、钼酸铵和均苯四甲酸二酐按一定比例研磨均匀,接着将磨匀后的混合物放在带盖的坩埚中并置于马弗炉,设置升温速率 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$,待温度加热至 140°C 后,保温 30 min;继续以 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 220°C ,保温 180 min。待反应结束后冷却至室温取出,将所得催化剂用四氢呋喃、乙醇和去离子水洗涤数次、离心,放入冷冻干燥机中干燥 12 h,即可得到 ACF-FePPc 催化剂。

1.3 催化降解实验

为模拟高氯盐环境下 ACF-FePPc 催化性能,配制由质量浓度为 10 g/L 的 NaCl 与浓度为 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 SCP 组成的混合溶液。准确量取 20 mL 混合溶液,置于 40 mL 样品瓶中,接着称量一定量的催化剂并加入 H_2O_2 ,将样品瓶放在磁力搅拌器,控制反应温度为 25°C 。分别在 0、10、20、30、40、60、90、120 min 和 180 min 时用注射器取样,经尼龙过滤头过滤后,通过高效液相色谱检测分析目标污染物的降解情况。以 3 个样品瓶为一组做平行实验,以减小误差。

1.4 测试与表征

使用场发射扫描电子显微镜 (SEM,

Gemini500,德国 Carl Zeiss 公司)观察 ACF、FePPc 和 ACF-FePPc 的形貌结构;使用 X 射线二维衍射仪 (XRD, D8 Discover, 德国 Bruker 公司)检测 ACF、FePPc 和 ACF-FePPc 的晶体结构,电压 40 kV,电流 40 mA,检测范围 $10^\circ \sim 70^\circ$;使用热重分析仪 (TGA1, 美国 Mettler 公司)检测 ACF、FePPc 和 ACF-FePPc 的热稳定性,空气流、流速 45 mL/min ,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,检测温度 $100 \sim 800^\circ\text{C}$;使用全自动比表面积及孔隙度分析仪 (ASAP246, 美国麦克默瑞提克仪器有限公司)通过氮气 (N_2) 吸附-脱附实验检测 ACF、FePPc 和 ACF-FePPc 的比表面积和孔体积,脱气温度 180°C ,脱气时间 12 h;使用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB25011, 美国 Thermo 公司)检测 ACF、FePPc 和 ACF-FePPc 的表面元素,X 射线源,单色 $\text{Al-K}\alpha$ 靶 ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$);使用超高效液相色谱仪 (UPLC, 美国 Waters 公司)检测降解底物浓度变化,检测波长 271 nm;使用电子顺磁共振波谱仪 (A300, 德国 Bruker 公司)检测催化体系自由基,微波频率 9.86 GHz,调制频率 100 kHz,功率 20.00 mW。

2 结果与讨论

2.1 ACF-FePPc 催化剂的形貌结构分析

图 1 为 ACF、FePPc 和 ACF-FePPc 的 SEM 图像。由图 1(a)可知,ACF 为圆柱状纤维,表面有凹槽,存在一些明显的孔隙结构,颗粒杂质较少。由图 1(b)可知,FePPc 呈现不规则片状结构且团聚在一起,可能由于 FePPc 表面极性大,表面能大引起的。由图 1(c)可知,ACF-FePPc 表面有颗粒物质均匀分布,说明片状结构的 FePPc 被吸附于 ACF 表面,可以有效避免 FePPc 分子团聚现象,提高了 FePPc 的分散性,有利于促进 FePPc 与污染物接触。

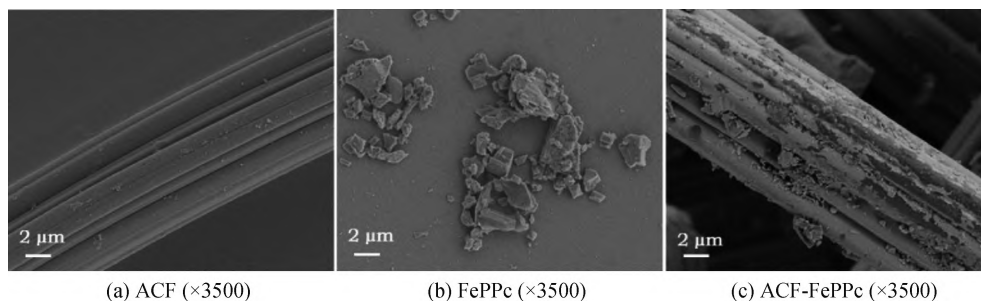


图1 ACF、FePPc 和 ACF-FePPc 的 SEM 图

图 2 为 ACF、FePPc 和 ACF-FePPc 的 XRD 衍射谱图。由图 2 可知,ACF 和 ACF-FePPc 在约 23.0° 处显示出较宽衍射峰,在 43.0° 处显示出

弱峰,分别对应 (002) 晶面和 (100) 晶面,表明 ACF 具有多晶乱层石墨结构。FePPc 在 18.9° 和 29.5° 存在两个尖锐的衍射峰,分别对应 4 个酞

菁环规整排列形成的大环结构和聚酞菁片层堆积的结构晶面。由于 FePPc 负载量少且分散性好, ACF-FePPc 没有表现出明显的 FePPc 衍射峰。

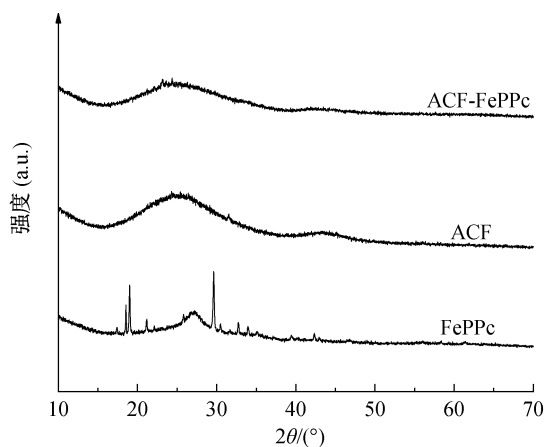


图2 ACF、FePPc 和 ACF-FePPc 的 XRD 谱图

图3为 ACF、FePPc 和 ACF-FePPc 的热重分析(TG)曲线。从图3中可以发现 FePPc 在 100 °C 左右开始分解,可能是合成的 FePPc 分子周围存在羧基的缘故,300 °C 后开始急速分解,直至 800 °C 质量损失约 56%。ACF 从 160 °C 左右开始分解直至 280 °C 左右趋于平衡,质量损失仅为 6%左右,表现出良好的热稳定性。ACF-FePPc 的热重曲线与 FePPc 相似,同样从 100 °C 左右开始缓慢分解,但与 FePPc 不同的是,ACF-FePPc 在 370 °C 后分解速率加快,相比于 FePPc 在 300 °C 急速分解,温度提高了 70 °C,说明负载后的催化剂获得了更好的热稳定性。

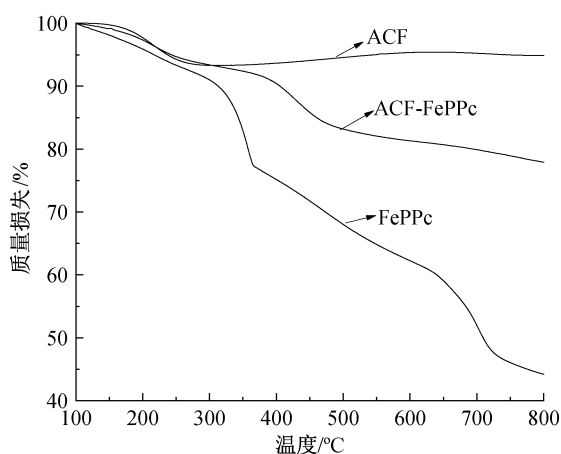


图3 ACF、FePPc 和 ACF-FePPc 的 TG 曲线

通过 N_2 吸附-脱附实验获得 ACF、FePPc 和 ACF-FePPc 的比表面积和孔体积(表1)以及吸附-脱附谱图(图4)。由表1可知,ACF 的比表面积为 $738 \text{ m}^2/\text{g}$; FePPc 的比表面积为 $4 \text{ m}^2/\text{g}$; ACF-

FePPc 的比表面积为 $37 \text{ m}^2/\text{g}$ 。以上数据说明 ACF 的引入增加了 ACF-FePPc 的比表面积,有利于暴露更多的活性位点,为有机物的吸附和催化降解提供了优异的反应环境。

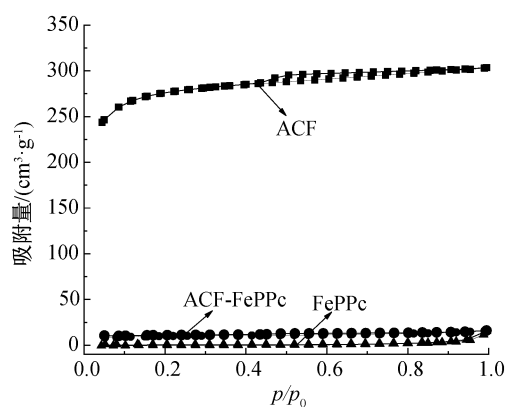


图4 ACF、FePPc 和 ACF-FePPc 的 N_2 吸附-脱附谱图

表1 ACF、FePPc 和 ACF-FePPc 的比表面积和孔体积值

样品	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
ACF	738	0.470
FePPc	4	0.024
ACF-FePPc	37	0.025

图5为 ACF、FePPc 和 ACF-FePPc 的 X 射线光电子能谱图(XPS)。图5(a)为 ACF、FePPc 和 ACF-FePPc 的 C 1s 能谱图,从图中可以发现 ACF 的特征峰分别为石墨峰(284.8 eV)、C—O(286.2 eV)、C=O(287.8 eV)、O—C=O(288.9 eV)和等离子体激元峰(290.9 eV)^[19]; FePPc 能谱上的特征峰出现在 284.6 eV 和 286.2 eV 处,分别对应酞菁环上的 C=C 键和 C—N 键^[14]; ACF-FePPc 在 284.8 eV 处特征峰的强度有所提高且发生偏移,应该是由 ACF 的引入引起的。图5(b)为 ACF、FePPc 和 ACF-FePPc 的 N 1s 能谱图,其中 FePPc 的主要特征峰出现在 398.2 eV 和 399.7 eV 处,分别对应 C—N=C 键和酞菁中 Fe—N-吡啶基^[20],说明聚合铁酞菁 FePPc 制备成功;并且,在 ACF-FePPc 的 N 1s 能谱图中出现了属于 FePPc 中 C—N=C 键和 Fe—N-吡啶基的特征峰,说明 FePPc 成功负载到 ACF 上。图5(c)为 ACF、FePPc 和 ACF-FePPc 的 Fe 2p 谱图,由图可知:未处理的 ACF 中不存在 Fe 元素;FePPc 和 ACF-FePPc 中的 Fe 元素是以 Fe^{II} 和 Fe^{III} 两种氧化态形式存在的,其中 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{1/2}$ 的特征峰分别在 710.0 eV 和 723.3~723.2 eV 处检测到^[21]。XPS 的表征结果证实了 ACF-FePPc 负载成功,且负载后 FePPc 结构没有发生明显改变。

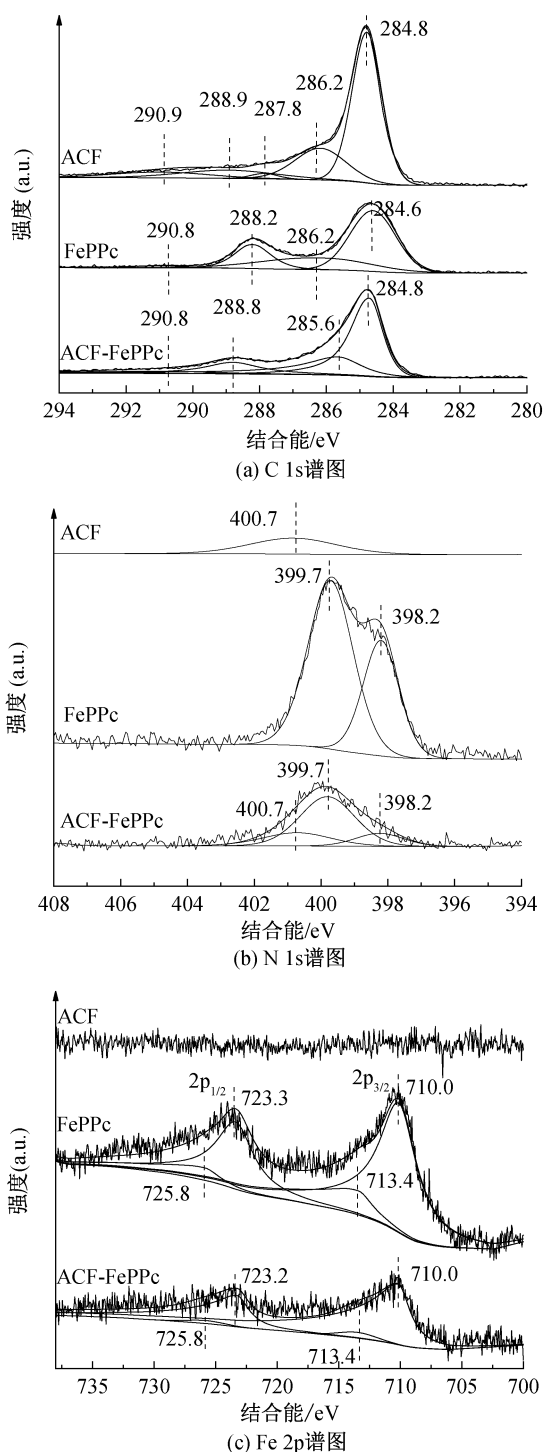
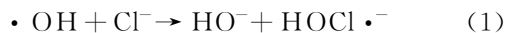


图5 ACF、FePPc和ACF-FePPc的XPS谱图

2.2 ACF-FePPc 催化剂在高氯盐下的催化性能分析

在AOPs中,无机盐对有机污染物的去除有着复杂的影响。尽管有机污染物的去除效率取决于自身的化学结构,但在高浓度的氯化物下AOPs的工艺效率受到明显抑制效果^[22],建立适用于高氯盐环境下的催化体系对降解高盐有机废水至关重要。因此,本文着重考察了ACF-FePPc/H₂O₂催化体系在

不同NaCl质量浓度下的适用性。在不同NaCl质量浓度下降解SCP,结果如图6(a)所示。从中可以看出,当不添加NaCl时,反应180 min后对SCP降解率约为80%。当NaCl的质量浓度增加到2 g/L时,ACF-FePPc对SCP的降解率提高到98%左右,这是因为Cl⁻可以和体系中的·OH反应生成活性氯自由基(式(1)和式(2))对SCP具有破坏作用^[23-24]。随着NaCl质量浓度的进一步提高,体系中·OH和Cl⁻的反应达到饱和,降解效果不再有明显变化。与Cl⁻对大多数AOPs降解有机污染物产生负面作用不同的是,在ACF-FePPc/H₂O₂体系中高氯盐的存在起到促进作用,有效解决了高氯盐环境下抗生素类有机污染物不易降解的难题。为了模拟出1%的真实高氯盐有机废水,后续实验选用NaCl质量浓度10 g/L的SCP混合液。Cl⁻和·OH反应可用式(1)和式(2)表示:



已知在ACF-FePPc/H₂O₂体系中降解SCP分为吸附和氧化两部分,为了进一步探究Cl⁻对ACF-FePPc降解SCP的影响原因,分析了10 g/L的NaCl下ACF-FePPc对SCP吸附和降解情况。有无NaCl下吸附和降解SCP,结果如图6(b)所示。当加入10 g/L的NaCl后,SCP的吸附曲线与未加入NaCl相比基本保持一致,说明Cl⁻对ACF-FePPc的吸附性能不造成影响。但从图可知,SCP的降解率提高了,说明在该体系中Cl⁻是通过增强反应体系的氧化性提高SCP降解率。结果佐证了ACF-FePPc/H₂O₂体系中Cl⁻可以和·OH反应生成活性氯自由基,该催化体系适用于降解高氯盐环境下有机污染物。

图6(c)为ACF和柠檬酸铁按投料比1:1、2:1、4:1时煅烧所得催化剂对SCP的降解率。从图6(c)中可知,随着ACF投料比重的增加,催化剂的吸附性能增强,说明ACF蓬松多孔、比表面积大,对SCP吸附性能好。同时,对于ACF-FePPc/H₂O₂体系,SCP降解率也随着吸附性能增强而提高。当ACF和柠檬酸铁投料比为4:1时,可以在180 min内降解98%以上的SCP,此时ACF-FePPc具备最佳的吸附和氧化性能,因此在后续的实验中选用此比例制备的催化剂。

图6(d)为在不同体系下催化剂对SCP的降解率。由图6(d)可知,当仅有H₂O₂和FePPc存在时,对SCP基本没有降解效果。在FePPc/H₂O₂体

系中,180 min 后只能降解 30%左右的 SCP,可能是因为 FePPc 容易团聚在一起,使 FePPc 本身的催化性能难以完全发挥出来。当仅有 ACF-FePPc 存在时,由于 ACF 的吸附作用,180 min 吸附了 43%左右的 SCP,说明将 FePPc 负载到 ACF 上获得一定吸附能力,但在 180 min 内并不能彻底吸附溶液中

的 SCP。而在 ACF-FePPc/H₂O₂ 体系中,反应进行 180 min 后,98%以上的 SCP 被吸附氧化。由此可知,ACF 的引入,增加了催化剂的比表面积:一方面对 SCP 有一定的吸附效果;另一方面可以提高 FePPc 的分散性,增加了 FePPc 与 SCP 接触几率,提高反应效率。

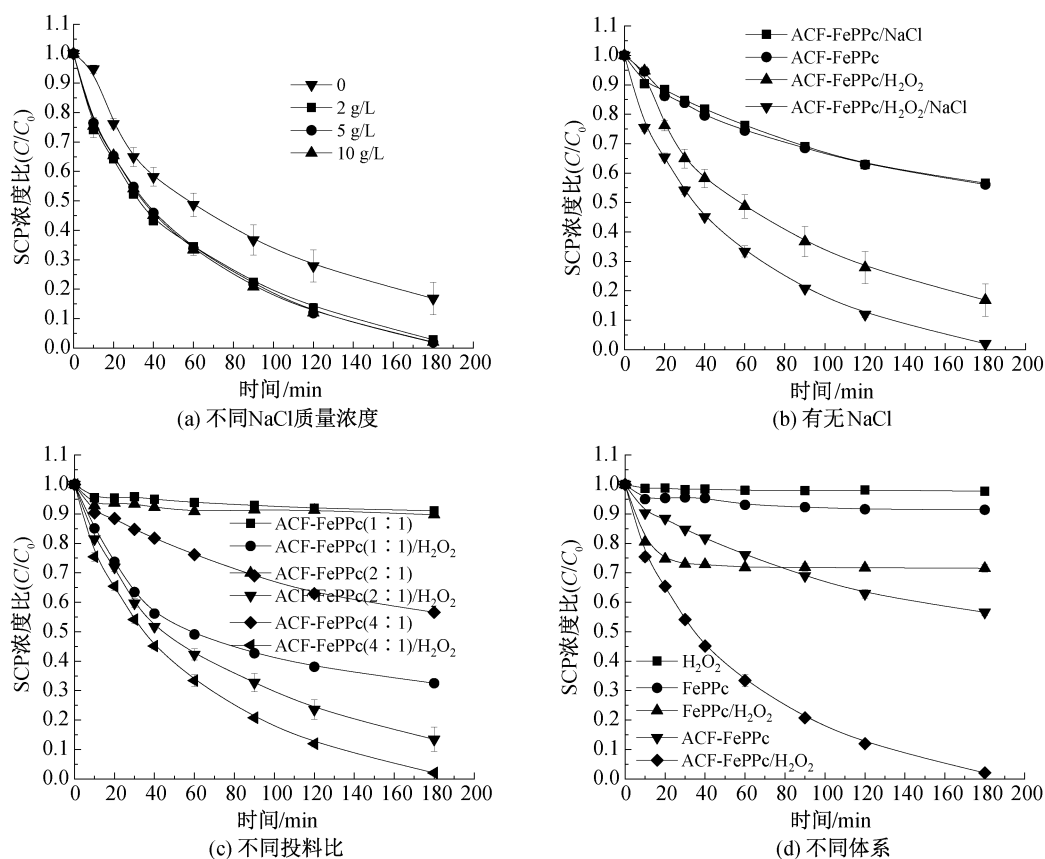


图6 不同实验条件下催化剂对 SCP 的降解效果

注: C 为某个时刻 SCP 浓度; C₀ 为 SCP 初始浓度。

2.3 ACF-FePPc 催化剂在高氯盐下的催化性能影响因素分析

图 7(a) 为不同 H₂O₂ 浓度下 ACF-FePPc 对 SCP 的降解效果。从图 7(a) 中可以发现, 随着 H₂O₂ 的浓度提高, SCP 的降解率提高。当双氧水浓度为 20 mmol/L 时, SCP 降解率仅为 80% 左右, 可见当双氧水的浓度过低时, 无法及时产生足够活性物种来氧化 SCP。当 H₂O₂ 浓度增加到 60 mmol/L 时, SCP 的降解率明显提高, 反应 180 min 后, SCP 的降解率达到 98% 以上, 这是由于作为氧化剂的 H₂O₂ 提供了更多的活性物质, 催化活性大大提高。当 H₂O₂ 浓度增加到 80 mmol/L 后, SCP 降解率相对于 60 mmol/L 并没有太大提高, 因为当 H₂O₂ 浓度过高, 体系中过量的 H₂O₂ 会和过剩的 •OH 相结合 (式(3)), 并且 •OH 的自我消耗可能随着 •OH 浓度

的增加而发生 (式(4)), 导致对 SCP 降解率提高不明显^[23]。考虑到 SCP 降解情况和经济成本, 选择 60 mmol/L 的 H₂O₂ 浓度作为最佳氧化剂浓度。H₂O₂ 与 •OH 的结合、•OH 的自我消耗可用式(3)和式(4)表示:

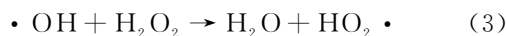


图 7(b) 为不同 pH 值下 ACF-FePPc 对 SCP 的降解效果。从图 7(b) 中可以发现 ACF-FePPc 对 SCP 的吸附率和降解率随着 pH 值的增大而减小。其中, 在酸性条件下 ACF-FePPc 的吸附性能和降解性能最好。虽然在中性条件下 ACF-FePPc 对 SCP 吸附性能有一定程度的降低, 但是 ACF-FePPc 对 SCP 的降解率没有随着吸附率的降低而明显降低, 说明在中性条件下 ACF-FePPc 依然能够保持良好

的催化性能。在碱性条件下,吸附率和降解率较酸性和中性明显降低,其中吸附率降低是因为碱性条件下会抑制 ACF-FePPc 对 SCP 的吸附能力,可由式(5)解释^[25]:

$$(SCP)_0 = (SCP)_T / (1 + 10^{pH-pK_a}) \quad (5)$$

式中:\$(SCP)_0\$ 为未离子化 SCP 浓度;\$(SCP)_T\$ 为 SCP 初始浓度;\$pH\$ 为平衡后体系中 \$pH\$ 值;\$pK_a\$ 为 SCP 酸解离常数。由式(5)可知,溶液中的 \$pH\$

值增大,未离子化的 SCP 浓度减小,即 SCP 的离子化程度增大,导致 SCP 和 ACF-FePPc 表面的静电排斥作用增大,阻碍了吸附的进行,因此在碱性条件下,SCP 的吸附率相比于酸性和中性条件下减少。造成降解率降低主要有两个原因:一是在碱性条件下,由于吸附作用被极大程度地阻碍,ACF-FePPc 与 SCP 的接触面积减小影响催化性能;二是在碱性条件下,\$H_2O_2\$ 分解速率过快,不利于 \$\cdot OH\$ 的产生。

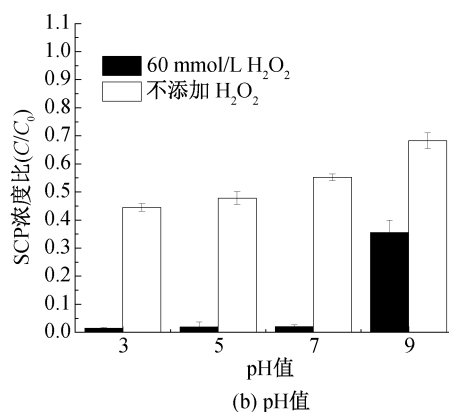
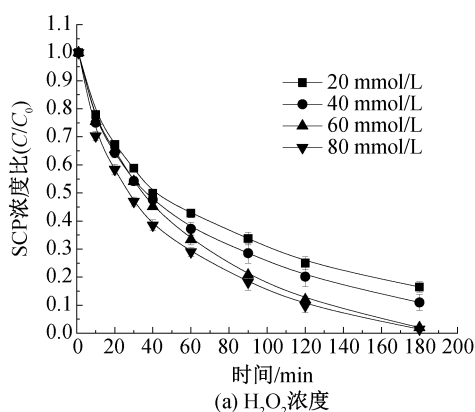


图7 不同 \$H_2O_2\$ 浓度和 \$pH\$ 值下 ACF-FePPc 催化剂对 SCP 的降解效果

2.4 ACF-FePPc 催化剂循环使用性能分析

图8为 ACF-FePPc 循环使用性能图。将催化降解完 SCP 的 ACF-FePPc 清洗烘干,在同一实验条件下继续降解 SCP。由图8可知,经历了4次循环后,ACF-FePPc 对 SCP 降解率保持在85%以上,说明该催化剂具有良好的稳定性和循环再利用性。降解率之所以下降可能是催化剂清洗过程中 FePPc 从 ACF 表面脱落所致。

2.5 ACF-FePPc 催化剂催化机理分析

为分析 ACF-FePPc 降解 SCP 的机理,通过电子顺磁共振技术检测 ACF-FePPc/\$H_2O_2\$ 体系中的自由基,结果如图9所示。其中 DMPO 作为一种自由基捕获剂,可以用来捕获 \$\cdot OH\$ 和 \$\cdot O_2^-\$,在反应了120 s后,可以检测到 DMPO-\$\cdot O_2^-\$ 自旋信号峰和强度比为1:2:2:1四重信号峰的 DMPO-\$\cdot OH\$ 自旋信号峰,表明在该催化体系中产生了 \$\cdot OH\$ 和 \$\cdot O_2^-\$ 两种自由基。

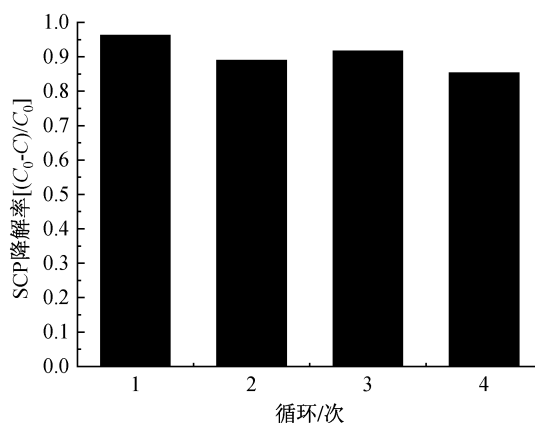


图8 ACF-FePPc 活化 \$H_2O_2\$ 降解 SCP 可循环使用次数

为了进一步检验 ACF-FePPc/\$H_2O_2\$ 体系中的自由基,向体系中添加叔丁醇(TBA)和对苯醌(BQ)分别捕获 \$\cdot OH\$ 和 \$\cdot O_2^-\$。从图10中可以发现,加入对苯醌后,SCP 的降解与未加对苯醌基本保持一致,说明 \$\cdot O_2^-\$ 不是主要参与氧化 SCP 的自

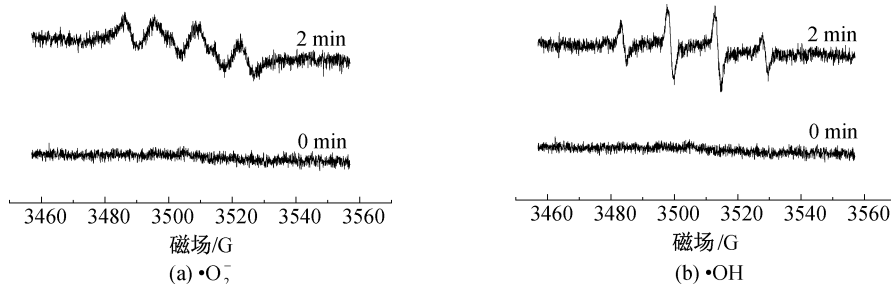


图9 ACF-FePPc 催化剂的自旋捕获 EPR 光谱图

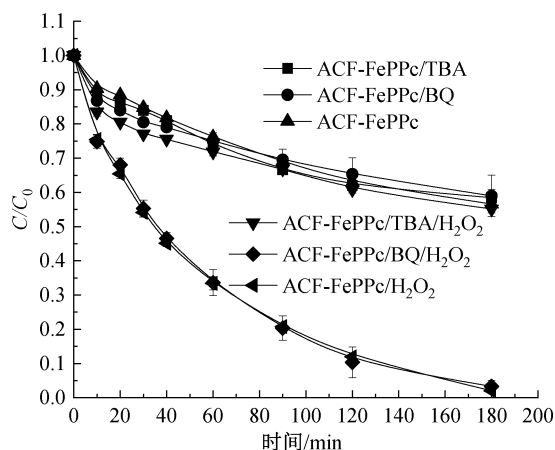


图10 叔丁醇和对苯醌对 ACF-FePPc 降解 SCP 的性能影响曲线

注: TBA 浓度为 100 mmol/L、BQ 浓度为 1 mmol/L。

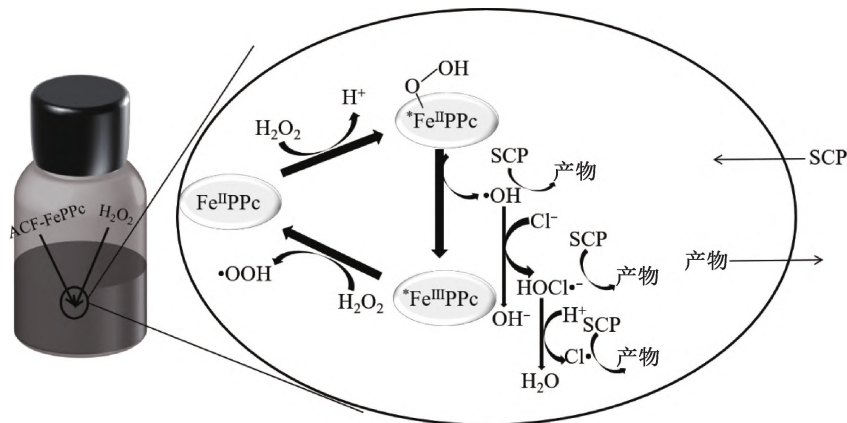


图11 ACF-FePPc/H₂O₂ 催化体系降解高氯盐下的 SCP 可能机理示意图

3 结论

为了处理高氯盐废水中的抗生素类有机污染物,通过一步煅烧法制备 ACF-FePPc 催化剂,通过表征分析催化剂的微观形貌、晶体结构、表面元素等,并以 SCP 为目标污染物,建立 ACF-FePPc/H₂O₂ 催化体系,探究 ACF-FePPc 在高氯盐下催化降解 SCP 性能及催化机理,所得主要结论如下:

a) FePPc 制备成功且均匀分散到 ACF 表面。相比于 FePPc, ACF-FePPc 获得了更好的热稳定性以及更大的比表面积,更大的比表面积有利于 SCP 的吸附和增加反应活性位点。

b) ACF-FePPc 可有效活化 H₂O₂ 降解高氯盐下 SCP, 在 180 min 内对 SCP 降解率达 98% 以上。在中性及酸性条下 ACF-FePPc 表现出良好的吸附性能和催化性能,具有优异的循环稳定性,循环 4 次后对 SCP 去除率保持在 85% 以上。

c) ACF-FePPc/H₂O₂ 体系产生的 •OH 对降解

由基。加入叔丁醇后, ACF-FePPc 对 SCP 的降解只存在吸附作用,氧化反应完全受到抑制,说明在 ACF-FePPc/H₂O₂ 体系中参与反应的自由基主要是 •OH。

基于以上分析,本文提出一种 ACF-FePPc 活化 H₂O₂ 降解高氯盐下 SCP 的可能机理。如图 11 所示,首先负载到 ACF 上的催化剂具有较高的比表面积,这极大地提高了对 SCP 的吸附能力;同时 ACF-FePPc 和 H₂O₂ 的结合生成 ACF-FePPc-OOH, 此时 O—O 键发生均裂产生大量的 •OH, 其中产生的 •OH 一部分将污染物 SCP 直接氧化,另一部分和体系中的 Cl⁻ 反应生成 HOCl•⁻, 生成的 HOCl•⁻ 再次和体系中存在的 H⁺ 结合生成 Cl•, 这两种活性物质也具有氧化 SCP 的能力。

高氯盐下 SCP 起主要作用,同时产生的 •OH 可以和 Cl⁻ 反应生成的 HOCl•⁻ 和 Cl• 对 SCP 也具有一定破坏作用。该催化体系对降解高氯盐废水中抗生素类有机污染物,降低环境治理能耗和经济成本具有一定参考价值。

参考文献:

- [1] Niu X Y, Han X S, Jin Y, et al. Aerobic granular sludge treating hypersaline wastewater: Impact of pH on granulation and long-term operation at different organic loading rates[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 330: 117164.
- [2] 畅炳蔚. 高盐废水处理研究进展[J]. 化工管理, 2022 (19): 70-73.
- [3] Felis E, Kalka J, Sochacki A, et al. Antimicrobial pharmaceuticals in the aquatic environment-occurrence and environmental implications[J]. European Journal of Pharmacology, 2020, 866: 172813.
- [4] 李晓良, 路思佳, 郑兴, 等. 活性碳纤维修饰 PbO₂ 电极

- 的制备及其对阿莫西林的降解解毒研究[J]. 环境科学学报, 2021, 41(10): 3985-3992.
- [5] Kraemer S A, Ramachandran A, Perron G G. Antibiotic pollution in the environment: From microbial ecology to public policy[J]. *Microorganisms*, 2019, 7(6): 180.
- [6] 邱立萍, 张晓凤. 高盐废水处理技术研究及应用进展[J]. 无机盐工业, 2023, 55(2): 1-9.
- [7] 张峰, 詹俊阁, 李学伟, 等. 电芬顿法去除化学镀镍废水中的镍、总磷和 COD[J]. 环境工程学报, 2020, 14(9): 2428-2435.
- [8] 吕来, 胡春. 多相芬顿催化水处理技术与原理[J]. 化学进展, 2017, 29(9): 981-999.
- [9] Sun Y T, Yi R X, Hu C, et al. Enhanced purification efficiency for pharmaceutical wastewater through a pollutant-mediated H_2O_2 activation pathway over CuZnS nano-aggregated particles [J]. *Environmental Science: Nano*, 2022, 9(11): 4317-4324.
- [10] Yuan R X, Ramjaun S N, Wang Z H, et al. Photocatalytic degradation and chlorination of azo dye in saline wastewater: Kinetics and AOX formation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 192: 171-178.
- [11] 王露, 刘泽朋, 程亮, 等. $CuO/\gamma-Al_2O_3/SiO_2$ 催化剂制备及其苯酚废水催化降解性能[J]. 水处理技术, 2023, 49(3): 32-36.
- [12] 张雨帆, 谭阿敏, 田敏, 等. 聚合金属酞菁仿生催化氧化燃油脱硫性能研究[J]. 现代化工, 2021, 41(7): 118-121.
- [13] Anandhababu G, Abbas S C, Lv J Q, et al. Highly exposed Fe- N_4 active sites in porous poly-iron-phthalocyanine based oxygen reduction electrocatalyst with ultrahigh performance for air cathode[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(6): 1803-1810.
- [14] Chu C Y, Li N, Xu T F, et al. Polymeric iron phthalocyanine/ $g-C_3N_4$ composite catalyst by mechanical force enhanced stripping and recombination for solar-induced contaminant degradation and CO_2 reduction[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 592: 153308.
- [15] 次素琴, 战磊, 邹建平, 等. 多孔炭载聚铁酞菁修饰电极用于苯二酚的电催化及检测[J]. 分析化学, 2013, 41(8): 1238-1242.
- [16] 苏冰琴, 温宇涛, 林昱廷, 等. 活性碳纤维-过硫酸盐体系处理焦化废水生化出水的实验研究[J]. 环境科学学报, 2022, 42(7): 182-195.
- [17] Liu J Y, Xie H, Hu X T. Fenton-like catalytic oxidation of o-cresol wastewater by H_2O_2 over Fe_2O_3/AC catalysts[J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(9): 095506.
- [18] Zhu Y C, Han X J, Huang Z G, et al. Superior activity of CeO_2 modified V_2O_5/AC catalyst for mercury removal at low temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 741-749.
- [19] 祁元, 徐欣蓉, 阮玮, 等. 改性活性碳纤维对苯胺吸附特性分析[J]. 化工进展, 2022, 41(S1): 622-630.
- [20] Han X, Han Z B, Li J F, et al. Coordinative integration of copper (II) and iron (II) phthalocyanine into amidoximated PAN fiber for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 533: 333-343.
- [21] Tholkappian R, Vishista K. Tuning the composition and magnetostucture of dysprosium iron garnets by Co-substitution: An XRD, FT-IR, XPS and VSM study[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 351: 1016-1024.
- [22] Cabrera-Reina A, Aliste M, Polo-López M I, et al. Individual and combined effect of ions species and organic matter on the removal of microcontaminants by Fe^{3+} -EDDS/solar-light activated persulfate[J]. *Water Research*, 2023, 230: 119566.
- [23] Ren H, He F, Liu S, et al. Enhancing Fenton-like process at neutral pH by Fe (III)-GLDA complexation for the oxidation removal of organic pollutants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 126077.
- [24] Gong F, Wang L, Li D W, et al. An effective heterogeneous iron-based catalyst to activate peroxydisulfate for organic contaminants removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 267: 102-110.
- [25] Arcand Y, Hawari J, Guioot S R. Solubility of pentachlorophenol in aqueous solutions: The pH effect [J]. *Water Research*, 1995, 29(1): 131-136.

(责任编辑:刘国金)