

# MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC 活化过硫酸盐去除水中双酚 A 的性能研究

张文强, 杨长河\*, 邵辉良, 操泽贤, 江远飞  
(南昌大学资源与环境学院, 江西 南昌 330031)

**摘要:**采用水热合成法制备了活性炭负载的铁锰氧化物(MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC),并将其用于活化过二硫酸盐(PDS)对水中双酚 A(BPA)进行降解。研究了 PDS 浓度、MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC 投加量以及初始 pH 对 BPA 降解效率的影响,结果表明,在一定范围内,BPA 的降解率随 PDS 浓度以及 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC 投加量的增大而升高,在 PDS 浓度为 1.0 mmol/L、MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC 投加质量浓度为 5 mg/L 时 BPA 降解效率趋于稳定;初始 pH 为 5 时,BPA 降解率最高,且在 pH 为 3~9 内 BPA 均能有效被去除。无机阴离子实验表明,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 对该体系降解 BPA 的抑制作用较为明显,而 Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 造成的影响较小。自由基淬灭实验得知,·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 ·OH 都是体系内发挥作用的活性物质,其中·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 是主要活性物质,证明了 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC 活化 PDS 降解 BPA 的有效性。

**关键词:**水热合成法;过二硫酸盐;双酚 A;活化

**中图分类号:**X505

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2024)06-0118-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.06.024

## Study on removal of bisphenol A from water by MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC activated persulfate

ZHANG Wen-qiang, YANG Chang-he\*, SHAO Hui-liang, CAO Ze-xian, JIANG Yuan-fei  
(School of Resources & Environment, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**Abstract:** Activated carbon supported iron manganese oxide (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC) is prepared through hydrothermal synthesis method, and used to activate perdisulfate (PDS) to efficiently degrade bisphenol A (BPA) in water. The influences of PDS concentration, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC dosage and initial pH on the degradation efficiency of BPA are studied. It is shown by the results that in a certain range, the degradation rate of BPA increases with the increases of PDS concentration and MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC dosage. BPA degradation rate tends to be stable when PDS concentration is 1.0 mM and MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC dosage is 5 mg·L<sup>-1</sup>. BPA degradation rate reaches the highest when the initial pH value is 5. In addition, BPA can be effectively removed in pH values of 3-9. It is indicated by inorganic anion experiment that CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> significantly inhibits the degradation of BPA in this system, while Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> have little effect. According to the free radical quenching experiment, ·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> and ·OH are both active substances that play a role in this system, of which ·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> is the main active substance. This study demonstrates the effectiveness of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC activated PDS in degrading BPA.

**Key words:** hydrothermal synthesis; perdisulfate; bisphenol A; activation

双酚 A (BPA) 作为一种重要的工业化学品,是阻燃剂、增塑剂以及合成聚碳酸酯的重要原料<sup>[1]</sup>。然而,BPA 从这些化学品中浸出进入到水环境中,影响水生生态系统<sup>[2-3]</sup>。同时 BPA 是一种典型的内分泌干扰物(EDCs),在人体中会影响激素的合成、释放和代谢,从而影响内分泌系统<sup>[4]</sup>。目前含 BPA 废水的处理方法主要有吸附法、膜分离法、生物降解法和氧化降解法等<sup>[5]</sup>。其中,基于硫酸根自由基(·SO<sub>4</sub><sup>-</sup>)的过硫酸盐高级氧化技术是一种高效且低成本的高级氧化技术(AOPs)<sup>[6]</sup>,其反应速度快且适用范围广,因而受到广泛地关注。

过硫酸盐活化的方式主要有过渡金属活化、紫

外光照活化、热活化等<sup>[7]</sup>。其中过渡金属(Fe、Cu、Mn、Co 等)展现出强大的催化性能<sup>[8-11]</sup>。在水环境中,过渡金属离子能够活化过硫酸盐生成·SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、·OH 等强氧化性的自由基对有机污染物进行降解<sup>[12]</sup>。然而过渡金属材料作为催化剂在水环境中易出现团聚现象<sup>[13]</sup>,从而影响其活性,同时金属离子易溶出至水环境中造成二次污染。因此,需要开发出一种高效、经济且环保的新型催化剂。

笔者采用水热合成法将 Fe 与 Mn 结合形成铁锰氧化物(MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)并负载在活性炭上得到 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-AC,用于活化过硫酸盐降解 BPA,研究在该体系下不同参数对 BPA 降解效率的影响,并对该

收稿日期:2023-09-22;修回日期:2024-03-31

基金项目:江西省科技厅自然科学基金(2007GZC0075);江西省教育厅科学技术研究项目([2007]51)

作者简介:张文强(1997-),男,硕士生,研究方向为水处理技术与应用,643078593@qq.com;杨长河(1977-),男,博士,副教授,研究方向为水处理技术与应用,通讯联系人,2560694762@qq.com。

体系下 BPA 降解的机制进行研究与讨论。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

试剂: 双酚 A (BPA)、过硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、六水合氯化铁 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、四水合氯化亚锰 ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、活性炭粉、甲醇 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )、叔丁醇 ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ )、氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ )、盐酸 ( $\text{HCl}$ ) 等。以上试剂均为分析纯, 实验所用水为超纯水。

仪器: 水浴恒温振荡器 (Kenton, SHZ-B); 紫外-可见分光光度计 (METASH, UV-5200); 扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS Gemini360, 德国); 透射电子显微镜 (TEM, JEM-1400Flash, 日本);  $\zeta$  电势分析仪 (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instrument.Ltd, 英国); X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku Ultima IV, 日本)。

### 1.2 $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$ 的制备

采用水热合成法制备  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$ , 其中 Mn 与 Fe 的摩尔比为 1:2, 具体制备过程为: 将 2.5 g 活性炭加入到 50 mL 去离子水中, 磁力搅拌 1 h 使其均匀分散在水溶液中, 随后将 0.01 mol 的  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和 0.02 mol 的  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加入到活性炭水溶液中, 在搅拌的同时逐滴加入 8 mol/L 的 NaOH 至溶液 pH=10 时停止, 将搅拌后的溶液静置 30 min 后转入聚四氟乙烯内衬的水热合成反应釜中, 在 453 K 环境下反应 12 h 后, 取出聚四氟乙烯内衬过滤反应后的混合溶液, 用去离子水和无水乙醇分别清洗 3 次直至 pH=7, 转入坩埚中在 333 K 下干燥 24 h, 得到  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$ 。

### 1.3 实验方法

往 250 mL 锥形瓶中加入 100 mg/L 预先配制好的 BPA 溶液, 稀释至 10 mg/L, 随后用 1 mol/L 的 NaOH 和 0.1 mol/L 的 HCl 调节溶液的 pH, 同时加入一定量的  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$  以及一定浓度的 PDS, 放入恒温振荡器中进行振荡, 按照一定的时间间隔取样, 经 0.22  $\mu\text{m}$  水系滤膜过滤后, 测定 BPA 的瞬时浓度。在确定最佳实验条件后, 向反应体系中加入无机阴离子, 探究其对该体系下 BPA 降解效率的影响。若无特殊说明, 实验的反应条件为 PDS 浓度为 1.0 mmol/L、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$  投加质量浓度为 0.50 g/L、初始 pH=7、温度为 25 $^\circ\text{C}$ 。

### 1.4 分析方法

#### 1.4.1 $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$ 的表征

利用扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS Gemini360, 德国) 对催化剂进行形貌观测; 利用透射电子显微

镜 (TEM, JEM-1400Flash, 日本) 观察催化剂表面负载情况; 利用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku Ultima IV) 测定催化剂的晶型结构; 利用  $\zeta$  电势分析仪 (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instrument.Ltd, 英国) 测量  $\zeta$  电势来确定零电荷点 ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )。

#### 1.4.2 BPA 浓度测定

利用紫外-可见分光光度计 (METASH, UV-5200) 于固定波长  $\lambda = 258 \text{ nm}$  处测定溶液中剩余 BPA 浓度。

#### 1.4.3 自由基淬灭

通过投加叔丁醇、甲醇等自由基淬灭剂, 探究体系中  $\cdot\text{SO}_4^-$  和  $\cdot\text{OH}$  等自由基的贡献。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$ 表征

#### 2.1.1 SEM 和 TEM 分析

对  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-AC}$  进行扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 分析, 结果如图 1 所示。从图 1(a) 和图 1(b) 中可以看出, 原始活性炭表面较为光滑, 具有较多的微孔, 而合成材料中, 活性炭表面负载有大量呈

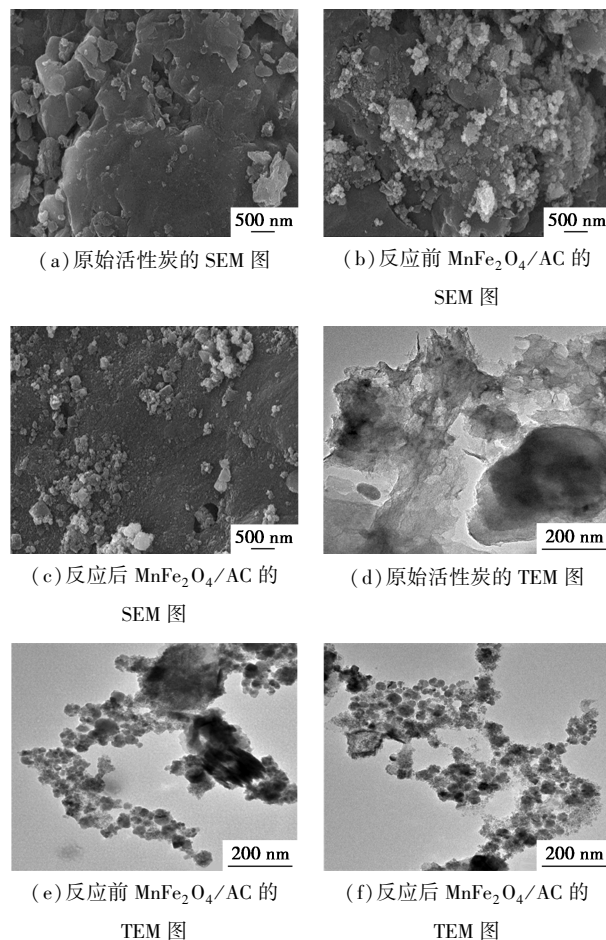


图 1  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  的 SEM 及 TEM 图

颗粒状物质,这些物质即为铁锰氧化物,说明  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  成功负载在 AC 上。从图 1(b) 和图 1(c) 中可以看出,4 次循环实验后的  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  表面的颗粒物略有减少,证明  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  经过重复使用后其活性会有所降低。从图 1(d) 中可以看出,原始活性炭具有一定的片层结构,有利于铁锰氧化物的负载以及提高活性位点的暴露程度。从图 1(e) 中可以看出,反应前的  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  中铁锰氧化物颗粒分散在片状 AC 表面,粒径在 30~80 nm 之间,为规则的球形结构。从图 1(f) 中可以看出,反应后的  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  微观结构并未发生明显变化,与反应前大致相同。

### 2.1.2 XRD 分析

$\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在  $2\theta$  为 29.72、35.10、42.22、56.32° 和 62.24° 时,其特征衍射峰的位置与  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  标准图谱(JCPDS No.10-0319) 相一致,分别对应 (220)、(311)、(400)、(511)、(440) 晶面。说明成功制备了尖晶石结构的  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  催化剂。同时,图谱中并无其他杂峰存在,说明  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  催化剂的纯度较高,无多余杂质。

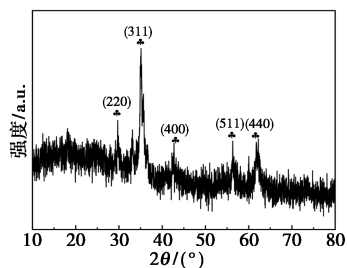


图 2  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  的 XRD 图谱

### 2.1.3 不同 pH 下 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ 的 zeta 电位

不同 pH 下  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  的 zeta 电位如图 3 所示。从图 3 中可以看出,其零点电荷  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  约为 4.05。当  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  时,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  表面带正电荷;当  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  时,其表面带负电荷。

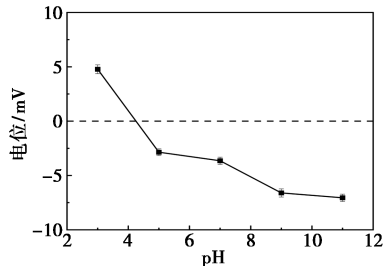


图 3  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  在不同 pH 下的 zeta 电位

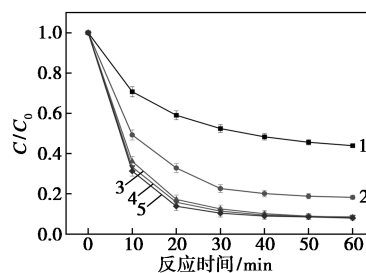
## 2.2 BPA 降解影响因素分析

通过控制变量法调节 PDS 浓度、催化剂投加量

和初始 pH 等参数,研究  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}-\text{PDS}$  体系中不同参数的变化对 BPA 降解效率的影响。

### 2.2.1 PDS 浓度的影响

PDS 浓度对 BPA 降解效率的影响如图 4 所示。从图 4 中可以看出,在 PDS 浓度从 0.1 mmol/L 增加到 1.0 mmol/L 的过程中,随着 PDS 浓度的增大,BPA 的降解率也大幅提高,在 60 min 内从 56.1% 增加到了 91.7%;继续增大 PDS 浓度后,BPA 降解率并没有明显的提升。这是因为在 0.1~1.0 mmol/L 内,PDS 浓度越高,则会有更多的活性物质生成,促进了 BPA 的矿化与裂解<sup>[14]</sup>,提升了 BPA 的降解速率。而当 PDS 浓度大于 1.0 mmol/L 后,催化剂投加量的限制使得其表面的活性位点只能活化一定量的 PDS,因此即使 PDS 浓度增加,所生成的活性物质数量基本不变,BPA 的降解效率也不会有明显提升。

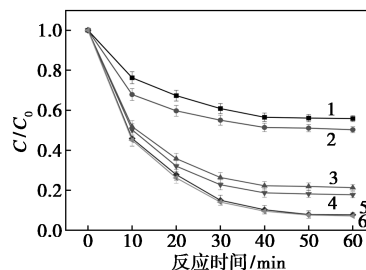


1—0.1 mmol/L; 2—0.5 mmol/L; 3—1.0 mmol/L;  
4—2.0 mmol/L; 5—4.0 mmol/L

图 4 PDS 浓度对 BPA 降解效率的影响

### 2.2.2 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ 投加质量浓度的影响

$\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  作为 PDS 的活化剂,在  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}-\text{PDS}$  体系降解 BPA 的过程中起着至关重要的作用。不同  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  投加质量浓度 (0.01~1.00 g/L) 对 BPA 降解效率的影响如图 5 所示。从图 5 中可以看出,当  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  投加质量浓度从



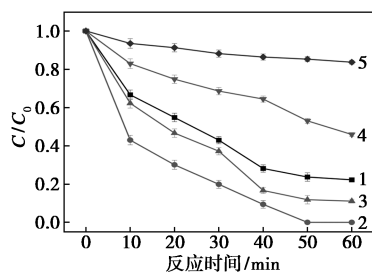
1— $\rho(\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}) = 0.01 \text{ g/L}$ ; 2— $\rho(\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}) = 0.05 \text{ g/L}$ ;  
3— $\rho(\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}) = 0.10 \text{ g/L}$ ; 4— $\rho(\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}) = 0.25 \text{ g/L}$ ;  
5— $\rho(\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}) = 0.50 \text{ g/L}$ ; 6— $\rho(\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}) = 1.00 \text{ g/L}$

图 5 不同  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  投加质量对 BPA 降解效率的影响

0.01 g/L 增加到 0.50 g/L 时, BPA 的降解率从 44.1% 提高到了 92.3%, 继续增加 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC 的投加质量浓度为 1.00 g/L 时, BPA 的降解率仅提高了 0.5%。这是由于在 0.01 ~ 0.50 g/L 内, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC 投加质量浓度的增加使得体系中活性位点数量增加, 有效促进了 PDS 被活化生成·SO<sub>4</sub><sup>-</sup>和·OH 等自由基的反应。而将 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC 投加质量浓度继续提高至 1.00 g/L 后, BPA 的降解率几乎没有提高, 这是因为过量的 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC 在水溶液中会发生团聚现象, 其活性也随之减弱。

### 2.2.3 初始 pH 的影响

初始 pH 对 BPA 降解效率的影响如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 在 pH 为 3、5 和 7 时, 反应时间为 60 min 时 BPA 的降解率分别为 77.8%、100% 和 88.9%。其中 pH=5 时 BPA 在 50 min 时已被完全降解, 而 pH 为 3 和 7 时 BPA 被完全降解的时间分别为 180 min 和 120 min。而当 pH 为 9 和 11 时, 在 60 min 内 BPA 的降解率仅 54.1% 和 16.3%, pH=9 时 BPA 在 240 min 内被完全降解。结果表明, 在弱酸性和中性条件下, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC 活化 PDS 降解 BPA 具有更加优异的效果。这是由于 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC 的零点电荷 (pH<sub>pzc</sub>) 约为 4.05, 由图 3 可知, 当 pH > 4.05 时, 其表面带负电荷, 而 BPA 的 pK<sub>a</sub> 为 9.6 ~ 10.2<sup>[15]</sup>, 当溶液 pH 小于 BPA 的 pK<sub>a</sub> 时, BPA 在水溶液中以阳离子的形式存在, 此时 (4.05 < pH < pK<sub>a</sub>) MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC 更容易与 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 结合生成具有强氧化性的活性物质, 促进 BPA 的降解<sup>[16]</sup>。而当 pH > 7 即在碱性环境下, ·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 会与 OH<sup>-</sup> 发生反应, 使得·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 含量降低, 影响 BPA 的降解效率<sup>[17]</sup>。BPA 在 3~9 内均被完全去除, 说明 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC 活化 PDS 降解 BPA 具有良好的 pH 适应性。



1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=7; 4—pH=9; 5—pH=11

图 6 初始 pH 对 BPA 降解效率的影响

### 2.3 无机阴离子的影响

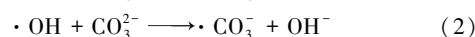
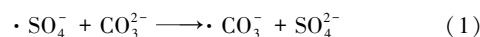
在实际水体中, 无机阴离子会对 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC-PDS 体系降解 BPA 起到抑制或促进的作用<sup>[18]</sup>, 因

此考察不同质量浓度的 Cl<sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 对 BPA 降解过程的影响 (反应时间为 60 min), 结果如表 1 所示。

表 1 无机阴离子对 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC 活化 PDS 降解 BPA 的影响

阴离子种类	阴离子质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	BPA 降解率/%	阴离子种类	阴离子质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	BPA 降解率/%
Cl <sup>-</sup>	0	95.32	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0	96.30
	10	93.93		2	76.33
	50	90.76		4	57.62
	100	89.42		6	47.65
	200	87.65		8	46.71
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0	96.71		10	45.91
	10	93.88		50	45.71
	50	90.51		100	45.68
	100	88.99		200	45.68
	200	87.76			

从表 1 中可以看出, Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 对 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC 活化 PDS 降解 BPA 也只有轻微的抑制作用。当 Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 质量浓度从 0 ~ 200 mg/L 时, BPA 的降解率分别从 95.32% 和 96.71% 下降到 87.65% 和 87.76%。不同的是 Cl<sup>-</sup> 在 50 mg/L 时才对 BPA 降解造成一定影响, 而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 对 BPA 降解的影响随质量浓度的增大逐渐增大, 原因是过量的 Cl<sup>-</sup> 与溶液中少量溶出的 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 结合<sup>[19]</sup>, 使得铁离子含量减少, 对 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC 活性造成一定的影响, 而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 则是少部分被吸附在 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC 表面, 掩盖了活性位点, 导致 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/AC 活性降低。体系内 BPA 的降解效率受低质量浓度的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 限制, 当 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 质量浓度为 6 mg/L 时 BPA 的降解率只有 47.65%, 抑制作用十分明显。造成此现象的原因是 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 对体系内的·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和·OH 起到了一定的淬灭作用 [ 见式 (1)、式 (2) ]<sup>[20]</sup>, 体系内自由基数量减少, BPA 的降解也受到影响。而当 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 质量浓度大于 6 mg/L 时, 随着质量浓度的持续增加, BPA 的降解效率趋于稳定, 这是因为在 60 min 内, 体系内生成的·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和·OH 等自由基一部分用于 BPA 的降解, 另一部分被 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 淬灭, 当 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 质量浓度大于 6 mg/L 时, 60 min 内自由基被完全淬灭, 没有多余的自由基参与 BPA 的降解, BPA 的降解过程也在降解到固定值时终止。

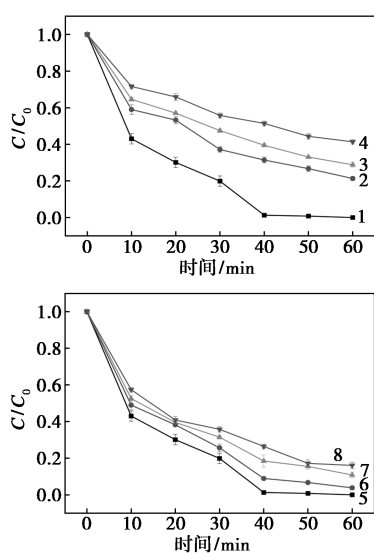


### 2.4 自由基淬灭实验

在过硫酸盐高级氧化法中, ·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和·OH 等自由

基是常见的活性物质<sup>[21]</sup>。采用甲醇(MeOH)和叔丁醇(TBA)作为 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂,这是因为 MeOH 与 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的反应速率 $K_{\text{SO}_4^-}=2.5\times 10^7\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ,与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率 $K_{\text{OH}}=9.7\times 10^8\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ,两者都具有较高且相近的反应速率。而 TBA 与 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率分别为 $K_{\text{SO}_4^-}=4.0\sim 9.1\times 10^5\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ , $K_{\text{OH}}=3.8\sim 7.6\times 10^8\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ,差异十分明显<sup>[22]</sup>。故用 MeOH 和 TBA 能够明确 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 在 BPA 降解过程中贡献<sup>[23]</sup>。主要实验步骤为按淬灭剂与过硫酸盐浓度比即 $c(\text{MeOH}/\text{TBA}):c(\text{PDS})$ 分别为 200:1、500:1 和 1 000:1 的比例投入反应溶液中,按一定时间间隔取样后测定 BPA 的浓度。

$c(\text{MeOH}/\text{TBA}):c(\text{PDS})$ 分别为 200:1、500:1 和 1 000:1 时, BPA 在  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}/\text{PDS}$  体系中的降解情况如图 7 所示。从图 7 中可以看出,当 MeOH:PDS 浓度比为 1 000:1 时, BPA 的降解率为 58.7%, 当 TBA:PDS 浓度比为 1 000:1 时, BPA 的降解率为 84.0%。说明 $\cdot\text{OH}$ 参与了 BPA 的降解,但并不是起主要作用的活性物质,而在相同条件下添加 MeOH 后 BPA 降解率明显下降,说明主要活性物质为 $\cdot\text{SO}_4^-$ ,即 $\cdot\text{SO}_4^-$ 在  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  活化 PDS 降解 BPA 的过程中的贡献大于 $\cdot\text{OH}$ 。



1—PDS; 2— $c(\text{MeOH}):c(\text{PDS})=200:1$ ;  
3— $c(\text{MeOH}):c(\text{PDS})=500:1$ ; 4— $c(\text{MeOH}):c(\text{PDS})=1\ 000:1$ ;  
5—PDS; 6— $c(\text{TBA}):c(\text{PDS})=200:1$ ;  
7— $c(\text{TBA}):c(\text{PDS})=500:1$ ; 8— $c(\text{TBA}):c(\text{PDS})=1\ 000:1$

图 7 不同 MeOH、TBA:PDS 投加浓度比下 BPA 的降解情况

### 3 结论

(1) 采用水热合成法成功制备了  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ ,

对其进行了 SEM、TEM 和 XRD 等表征,结果表明其表面具有大量活性位点,具有优异的活化过硫酸盐的性能,且使用活性炭负载解决了铁基氧化物易团聚的问题。

(2) 通过单因素实验得知,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  活化 PDS 降解 BPA 的最佳实验条件为: PDS 浓度为 1.0 mmol/L、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  投加质量浓度为 50 mg/L、初始 pH 为 5, 在最佳条件下, BPA 在 60 min 内被完全去除。而在初始 pH 为 3~9 的情况下, BPA 均能在 180 min 内被完全去除,说明  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  活化 PDS 降解 BPA 具有良好的 pH 适应性。

(3) 无机阴离子干扰/促进实验表明,  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  对  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$  活化 PDS 降解 BPA 只有轻微影响, 而低质量浓度的  $\text{CO}_3^{2-}$  对其抑制作用较为明显。

(4) 采用甲醇和叔丁醇对体系内自由基进行鉴别, 结果表明体系内 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 均存在, 但 $\cdot\text{SO}_4^-$ 发挥了主导作用。

### 参考文献

- [1] Bag S, Samanta A, Bhunia P, et al. Rational functionalization of reduced graphene oxide with imidazolium-based ionic liquid for supercapacitor application[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(47): 22134-22143.
- [2] Chen D, Kannan K, Tan H, et al. Bisphenol analogues other than BPA: Environmental occurrence, human exposure, and toxicity—A review[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(11): 5438-5453.
- [3] 吴建辉, 孙祖越. 双酚 A 雄性生殖毒性研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2009, 26(5): 467-469.
- [4] Forbes V, Selck H, Palmqvist A, et al. Does bisphenol a induce superfeminization in Marisa cornuarietis? Part I: Intra- and inter-laboratory variability in test endpoints[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2007, 66(3): 309-318.
- [5] 杨晓春, 戴荣海, 刘振鸿, 等. 水中典型内分泌干扰物双酚 A 的去除技术研究进展[J]. 环境工程, 2013, 31(S1): 135-138.
- [6] 王兵, 李娟, 莫正平, 等. 基于硫酸自由基的高级氧化技术研究及应用进展[J]. 环境工程, 2012, 30(4): 53-57.
- [7] 刘佳露. 磁性纳米  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -电协同活化过硫酸盐处理四环素废水的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- [8] Natte K, Neumann H, Jagadeesh R V, et al. Convenient iron-catalyzed reductive aminations without hydrogen for selective synthesis of N-methylamines[J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 1344.
- [9] Sun J, Xia G, Yang W, et al. Microwave-assisted method to degrade phenol using persulfate or hydrogen peroxide catalyzed by Cu-bearing silicon carbide[J]. IWA Publishing, 2020, (4): 704-714.
- [10] Liu D, Li Q, Hou J, et al. Mixed-valent manganese oxide for catalytic oxidation of Orange II by activation of persulfate: Heterojunction dependence and mechanism[J]. Catalysis Science & Technology, 2021, 11(11): 3715-3723.

(下转第 128 页)

- 除水中双氯芬酸[J].中国环境科学,2012,032(1):81-88.
- [8] 孟琪,张志昊,程修文,等.水中双氯芬酸污染现状及其处理方法研究进展[J].山东化工,2015,44(16):66-68.
- [9] 王珍,魏永明,曹悦,等. $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷中空纤维纳滤膜制备与分离性能[J].高校化学工程学报,2016,30(1):13-18.
- [10] Moaddeb M, Koros W J. Silica-treated ceramic substrates for formation of polymer-ceramic composite membranes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, 34(1):263-274.
- [11] 严强,陈奕山,邱鸣慧,等.超声辅助的溶胶-凝胶法制备  $\text{ZrO}_2$  纳滤膜[J].膜科学与技术,2018,38(6):90-96.
- [12] Anisah S, Kanezashi M, Nagasawa H, et al. Hydrothermal stability and permeation properties of  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ (5/5) nanofiltration membranes at high temperatures[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 212:1001-1012.
- [13] Tsuru T, Izumi S, Yoshioka T, et al. Temperature effect on transport performance by inorganic nanofiltration membranes [J]. AIChE Journal, 2000, 46(3):565-574.
- [14] Puthai W, Kanezashi M, Nagasawa H, et al. Nanofiltration performance of  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  membranes in aqueous solutions at high temperatures[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 168:238-247.
- [15] 王薇,张倩,殷艳艳. UiO-66 改性 PVDF 超滤膜的制备及亲水性[J].天津工业大学学报,2019,38(4):18-23.
- [16] 李鹿,邓慧宇,邦宇,等. UiO-66-X 改性聚酰胺纳滤膜及应用[J].功能材料,2022,53(3):3031-3038,3047.
- [17] Zhao Y, Liu Y, Wang X, et al. Impacts of metal-organic frameworks on structure and performance of polyamide thin-film nanocomposite membranes [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(14):13724-13734.
- [18] Kandiah M, Nilsen M H, Usseglio S, et al. Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(24):6632-6640.
- [19] Leus K, Bogaerts T, De Decker J, et al. Systematic study of the chemical and hydrothermal stability of selected "stable" Metal Organic Frameworks [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 226:110-116.
- [20] 任秀秀,夏凌云,钟璟.平板陶瓷载体上  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  膜的制备及其纳滤性能研究[J].膜科学与技术,2021,41(6):110-117.
- [21] Puthai W, Kanezashi M, Nagasawa H, et al. Nanofiltration performance of  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  membranes in aqueous solutions at high temperatures[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 168:238-247.
- [22] Wu Z, Zhao Y, Liu D. The synthesis and characterization of mesoporous silica-zirconia aerogels [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 68(1):127-132.
- [23] Wu F, Cao Y, Liu H, et al. High-performance UiO-66- $\text{NH}_2$  tubular membranes by zirconia-induced synthesis for desulfurization of model gasoline via pervaporation[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 556:54-65.
- [24] Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(42):13850-13851.
- [25] Golpour M, Pakizeh M. Preparation and characterization of new PA-MOF/PSSU-GO membrane for the separation of KHI from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 345:221-232.
- [26] Wu L Q, Huang P, Xu N, et al. Effects of sol properties and calcination on the performance of titania tubular membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 173(2):263-273. ■
- (上接第122页)
- [11] Chen T, Yu Z, Xu T, et al. Formation and degradation mechanisms of CX3R-type oxidation by-products during cobalt catalyzed peroxy-monosulfate oxidation: The roles of  $\text{Co}^{3+}$  and  $\text{SO}_4 \cdot^-$  [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 405 (prepublish):124243.
- [12] Zhao C, Wang J, Chen X, et al. Bifunctional  $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2/\text{MIL}-100$  (Fe) composites toward photocatalytic Cr(VI) sequestration and activation of persulfate for bisphenol A degradation[J]. Science of The Total Environment, 2021, 752:141901.
- [13] Lu C, Wang L, Yang D, et al. Boosted tetracycline and Cr(VI) simultaneous cleanup over Z-Scheme  $\text{BiPO}_4/\text{CuBi}_2\text{O}_4$  p-n heterojunction with 0D/1D trepan-like structure under simulated sunlight irradiation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 919:165849.
- [14] Li X, Tang S, Yuan D, et al. Improved degradation of anthraquinone dye by electrochemical activation of PDS[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 177:77-85.
- [15] 刘桂芳.表面改性活性炭吸附酚类内分泌干扰物的性能与机理研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2008.
- [16] Pang Y L, Lim S, Ong H C, et al. Synthesis, characteristics and sonocatalytic activities of calcined  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  nanotubes/ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  magnetic catalysts in the degradation of Orange G[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 29:317-327.
- [17] Zhang M, Xiao C, Zhang C, et al. Large-Scale synthesis of biomass@MOF-derived porous carbon/cobalt nanofiber for environmental remediation by advanced oxidation processes[J]. ACS ESandT Engineering, 2021, 1(2):249-260.
- [18] 杨一.无机阴离子对 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 降解水中典型有机污染物的影响机制[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
- [19] Yin W, Wu J, Li P, et al. Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: The effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 184:198-204.
- [20] Chen H, Zhang Z, Feng M, et al. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by persulfate activated with FeS (mackinawite) [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313:498-507.
- [21] Liu L, Yang C, Tan W, et al. Degradation of Acid Red 73 by Activated Persulfate in a Heat/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ AC System with Ultrasound Intensification[J]. ACS Omega, 2020, 5(23):13739-13750.
- [22] Zhao J, Zhang Y, Quan X, et al. Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 71(3):302-307.
- [23] Cai C, Zhang H, Zhong X, et al. Electrochemical enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water[J]. Water Research, 2014, 66:473-485. ■