

磷化铁/生物碳复合材料活化亚硫酸盐 降解橙黄 II 的研究

高子航, 蔡明锦, 王雅博*

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:水污染严重影响生态环境和人类健康,染料废水是其中的典型代表。利用酵母细胞作磷源和碳源,通过共沉淀-缺氧热解制备了磷化铁/生物碳复合材料,并将其作为高级氧化反应的催化剂,活化亚硫酸盐降解水体污染物橙黄 II。材料表征结果表明,磷化铁的主要组成成分为 Fe_2P 和 Fe_3P 。在较优的催化条件下,经 120 min 吸附和催化联合处理,模拟废水中 10 mg/L 的橙黄 II 可以被完全去除。催化反应机理分析表明,磷化铁/生物碳复合材料通过活化亚硫酸盐产生硫酸根自由基和羟自由基,进而实现了橙黄 II 的氧化降解。

关键词:高级氧化技术;过渡金属磷化物;生物碳;染料废水;降解

中图分类号:X52;X79

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)08-0115-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.022

Iron phosphide/biocarbon composite activated sulfite for degradation of orange II dye

GAO Zi-hang, CAI Ming-jin, WANG Ya-bo*

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Severe pollution of aquatic environments impacts detrimentally both ecological systems and human health. Dye-containing wastewater is one of the typical representatives. Yeast cell is chosen as both phosphorus and carbon precursors, which is converted to iron phosphide/biocarbon composite through a coprecipitation-anoxic pyrolysis approach. The as-obtained iron phosphide/biocarbon composite is applied as the catalyst in advanced oxidation reaction, which can activate sulfite to degrade orange II dye, a pollutant in water. Material characterization indicates that iron phosphide is composed of Fe_2P and Fe_3P . Under the optimized catalytic conditions, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of orange II dye in simulated wastewater can be completely removed after 120 minutes of adsorption and catalysis treatment over the catalyst. Further reaction mechanism analysis proves that the iron phosphide/biocarbon composite activates sulfite to generate sulfate radicals and hydroxyl radicals, which are responsible for the oxidation of orange II Dye.

Key words: advanced oxidation technology; transition metal phosphide; biocarbon; dye wastewater; degradation

橙黄 II (Orange II) 是一种典型的偶氮染料,广泛用于纺织染色及皮革加工^[1]。含橙黄 II 的废水未经处理排放到环境中会影响水生生物的生长^[2],并对人类的健康带来严重威胁^[3]。离子交换、吸附、高级氧化等都是从水体中去除橙黄 II 的可行技术^[3-4]。其中,高级氧化技术因成本低廉、反应条件温和、污染物去除效率高的特点而得到广泛关注^[5]。在各种高级氧化技术中,基于亚硫酸盐活化的高级氧化技术由于氧化剂价廉、储藏稳定而被认为是有潜在应用前景的水体有机污染物去除技术^[6]。能够活化亚硫酸盐的催化剂较多,包括硫化亚铁、氧化铜、高锰酸钾等^[7],其中铁基催化剂因价态丰富且易实现价态转换、地球储量大等优势而得到广泛研究。为充分利用铁基催化剂并提高催化效率,将活性铁组分分散在载体上获得负载型铁基催化剂是较常采用的非均相催化剂优化设计方法。先

进碳材料(如石墨烯、碳纳米管、活性炭、生物碳等)具有高比表面积、丰富的表面官能团、较好的电子传递特性和较高的稳定性^[8-9],因而常被用作活性铁组分负载的载体。

笔者利用酵母生物质作为铁基催化剂制备生物碳载体前驱体,通过共沉淀法将铁离子负载于酵母细胞,获得富铁酵母作为唯一前驱体,利用缺氧热解工艺制备铁基生物碳复合材料,并将其应用于活化亚硫酸盐降解橙黄 II 的高级氧化过程,考察了典型反应条件对橙黄 II 去除效率的影响,并初步探究了亚硫酸盐活化降解橙黄 II 的机理。

1 实验材料和方法

1.1 材料与试剂

干酵母粉,安琪酵母股份有限公司生产;葡萄糖、丙酮、乙醇、甲醇、叔丁醇、六水合氯化铁、碳酸氢

收稿日期:2023-11-16;修回日期:2024-06-09

基金项目:国家自然科学基金(22178227)

作者简介:高子航(1999-),男,硕士生,研究方向为高级氧化技术降解环境中的污染物,1521105434@qq.com;王雅博(1985-),男,博士,副教授,研究方向为生物质转化、微生物矿化和环境催化,通讯联系人,ybwang@scu.edu.cn。

铵、亚硫酸氢钠,成都科隆试剂有限公司生产;橙黄 II,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

1.2 生物碳及磷化铁/生物碳的制备

将 5 g 干酵母粉悬浮在 100 mL 葡萄糖水溶液 (25 g/L) 中,在 25℃ 下以 600 r/min 搅拌 30 min 后,离心收集酵母细胞,依次用丙酮和去离子水洗涤,冷冻干燥后获得酵母生物质 (BM-1)。将 5 g 酵母生物质 BM-1 分散在 100 mL 70% 的乙醇中,25℃ 下搅拌 24 h,离心并用去离子水洗涤,冷冻干燥后获得乙醇处理的酵母生物质 (BM-2)。

将 BM-1 或 BM-2 置于刚玉坩埚内,并放置于密封的管式炉中,在氩气流速为 30 mL/min 的条件下,以 5℃/min 的升温速率将管式炉由室温升至 900℃,900℃ 恒温保持 2 h,待管式炉自然冷却至室温后取出样品,所得到的样品即为生物碳样品,命名为 BC-1 或 BC-2。

将 50 g BM-1 分散于 500 mL 去离子水中,按照铁负载量 3% 的比例加入一定量的 FeCl_3 ,待全部溶解后加入 NH_4HCO_3 ,其中 FeCl_3 和 NH_4HCO_3 的摩尔比为 1:3,继续搅拌 12 h。离心收集并用去离子水洗涤,冷冻干燥后获得负载铁的酵母生物质。称取 5 g 负载铁的酵母生物质于刚玉坩埚,置于密封的管式炉中,采用与制备生物碳相同的工艺获得负载活性铁组分的生物碳材料,命名为 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-1$ 。采用相同的方法以 BM-2 为前驱体负载铁离子后,缺氧热解制备得到另一负载活性铁组分的生物碳材料,命名为 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 。

1.3 材料表征

通过 X 射线粉末衍射仪 (XRD)、场发射扫描电子显微镜 (FESEM, JEOL JSM 7610F)、X 射线光电子能谱仪 (XPS)、全自动物理吸附仪 (Micromeritics ASAP 2020) 等对材料的物相结构、微观形貌、表面元素价态、孔结构进行表征。材料中铁含量采用王水消解-邻菲罗啉比色法测定。

1.4 橙黄 II 降解实验

在 250 mL 玻璃烧杯中加入 100 mL 橙黄 II 溶液 (10 mg/L) 和 400 mg/L 催化剂。搅拌 30 min 达到吸附-脱附平衡后,将 NaHSO_3 加入悬浮液中以引发催化反应。在反应的不同时间段取出 0.5 mL 悬浮液并立即与等体积的甲醇混合,然后用 0.22 μm 膜过滤器过滤。滤液中残留的橙黄 II 通过紫外-可见分光光度计在波长 485 nm 处进行定量分析。

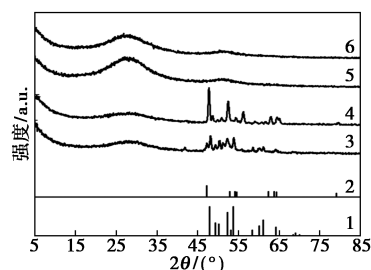
采用甲醇、叔丁醇作为淬灭试剂进行自由基清除实验。除加入淬灭试剂外,其他反应条件均保持

与上述相同。利用原位电子顺磁共振 (EPR, JEOL JES-FA200) 识别催化反应过程中形成的活性氧物种。利用 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO) 捕获硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

生物碳材料和铁基生物碳材料的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,由酵母生物质热解得到的 BC-1 和 BC-2 样品均为无定形碳。 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 的衍射图谱中包含了对应于 Fe_2P (PDF#51-0943) 和 Fe_3P (PDF#19-0617) 的衍射峰,说明该材料中铁的物相是以多价态磷化铁的形式存在。酵母细胞中以磷脂、核酸、高能磷酸化合物形式存在的 +5 价磷元素能够在高温缺氧环境中被生物碳热解过程中产生的还原性气体 (如 CO 、 H_2 等) 还原为低价态的磷,进而与铁元素结合形成磷化铁负载于生物碳上^[10]。而 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-1$ 样品的衍射图谱中主要包含对应于 Fe_2P 的衍射峰^[11]。引起这种差异的原因与酵母前驱体是否经乙醇处理以及处理后表面沉积铁的量有关。

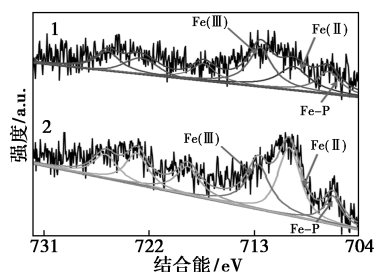


1— Fe_3P , PDF#19-0617; 2— Fe_2P , PDF#51-0943;
3— $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$; 4— $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-1$; 5—BC-2; 6—BC-1

图 1 生物碳和铁基生物碳样品的 X 射线衍射图谱

为了进一步分析磷化铁的元素价态,采用 XPS 分析 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-1$ 和 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 表面的铁元素,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,磷化铁颗粒中的铁主要有 3 种形式: $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\delta^+)$ 。结合能位于 711.5 eV 和 709.6 eV 的峰对应的是氧化态的铁,即 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$,而结合能位于 706.7~706.9 eV 的峰对应的是还原态的铁,即 $\text{Fe}-\text{P}$ 键中的 $\text{Fe}(\delta^+)$ 。对比 2 个样品表面的铁质量分数可知, $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-1$ 表面的 $\text{Fe}(\text{II})$ 质量分数为 44%,而 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 中的 $\text{Fe}(\text{II})$ 的质量分数为 55%。此外,由王水消解-邻菲罗啉比色法测得的 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-$

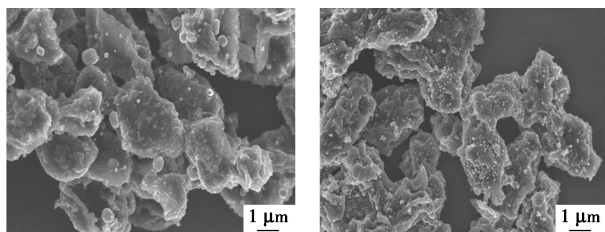
1 和 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 样品中的铁质量分数分别为 103.7 mg/g 和 116.2 mg/g 。因而, $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 样品中低价态的铁质量分数更高, 而低价态的铁对于活化亚硫酸盐是至关重要的因素^[12], 因此, $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 具备更好的催化性能。



1— $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-1$; 2— $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$

图 2 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-1$ 和 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 的 XPS Fe 2p 分谱

$\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-1$ 和 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 的扫描电镜图如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 热解后生物碳材料失去了原本的细胞结构呈现无规则的颗粒状, 颗粒直径约在 $3\sim 5 \mu\text{m}$ 。磷化铁颗粒的尺寸较小, 被负载于生物碳载体表面。比较 2 个 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}$ 材料可以发现, 酵母细胞经乙醇预处理后所得到的 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 材料中所负载的磷化铁颗粒更小、分散更均匀, 因而更有利于催化反应的进行。



(a) $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-1$ SEM 图

(b) $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ SEM 图

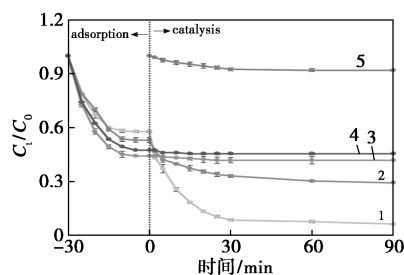
图 3 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-1$ 和 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 的扫描电镜图

利用 N_2 吸附-脱附表征测定了样品的比表面积和孔体积, 其中, $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-1$ 样品的比表面积为 $235.91 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$, 而 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 样品的比表面积为 $198.68 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.125 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。2 个样品均具有较大的比表面积和孔体积, 这些特征对于非均相催化反应是有利的, 因为较大的表面积更有利于反应物与催化活性中心的接触, 从而加速反应进行。

2.2 生物碳和磷化铁/生物碳复合材料降解去除橙黄 II 的效率

不同样品对溶液中橙黄 II 的去除效率如图 4 所

示。在开始催化降解反应前进行 30 min 的吸附处理至吸附/脱附平衡, 在 0 min 时加入 NaHSO_3 开始高级氧化反应。从图 4 中可以看出, 由于生物碳载体的多孔结构和高比表面积, 其在 30 min 的吸附阶段可以通过吸附的作用去除 $44.2\% \sim 55.8\%$ 的橙黄 II。后续催化反应阶段, 在仅有 NaHSO_3 存在的条件下, 橙黄 II 的降解去除效率仅有 9.1% , 说明 NaHSO_3 较难自活化产生活性氧化物降解污染物。当以生物碳样品 BC-1 或 BC-2 为催化剂时, 催化阶段也仅能去除 3.4% 的橙黄 II, 说明生物碳活化 NaHSO_3 的作用非常有限。当以 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-1$ 作为催化剂活化 NaHSO_3 时, 橙黄 II 的催化降解效率有明显提升, 在 90 min 的催化反应阶段中, 24.2% 的橙黄 II 被降解, 综合吸附-催化 2 个阶段, 共计 71.7% 的橙黄 II 被去除; 而以 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 作为催化剂时, 橙黄 II 的降解效率进一步提升, 90 min 反应后, 46.9% 的橙黄 II 被降解, 综合吸附-催化 2 个阶段, 共计 94.3% 的橙黄 II 被去除。由于 2 个 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}$ 样品的比表面积差异不大, 因此, 引起催化性能差异的主要原因是 2 个材料上 Fe_xP 的晶体结构以及颗粒分散度的差异。 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 样品中, 磷化铁以 Fe_2P 和 Fe_3P 混合晶体的形式存在, 而在 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-1$ 样品中, 绝大部分的磷化铁以 Fe_2P 的形式存在, Fe_3P 中更低价态的 $\text{Fe}^{\delta+}$ 对于高级氧化反应是更有利的。除此之外, $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 样品中磷化铁颗粒的分散程度更好, 颗粒也更小, 因此, $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 样品表现出更高的催化活性。



1— $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-1$; 2— $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$; 3—BC-1; 4—BC-2; 5—仅 NaHSO_3

图 4 不同催化体系去除橙黄 II 的效率

2.3 典型催化反应条件对橙黄 II 降解效率的影响

采用单一变量法分别探索催化剂 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 质量浓度、溶液初始 pH、氧化剂质量浓度等条件对橙黄 II 降解效率的影响, 结果如图 5 所示。

从图 5(a) 中可以看出, 固定底物质量浓度为 10 mg/L , 当催化剂质量浓度从 100 mg/L 增加到 200 mg/L 时, 橙黄 II 的去除效率从 81.2% 增加到

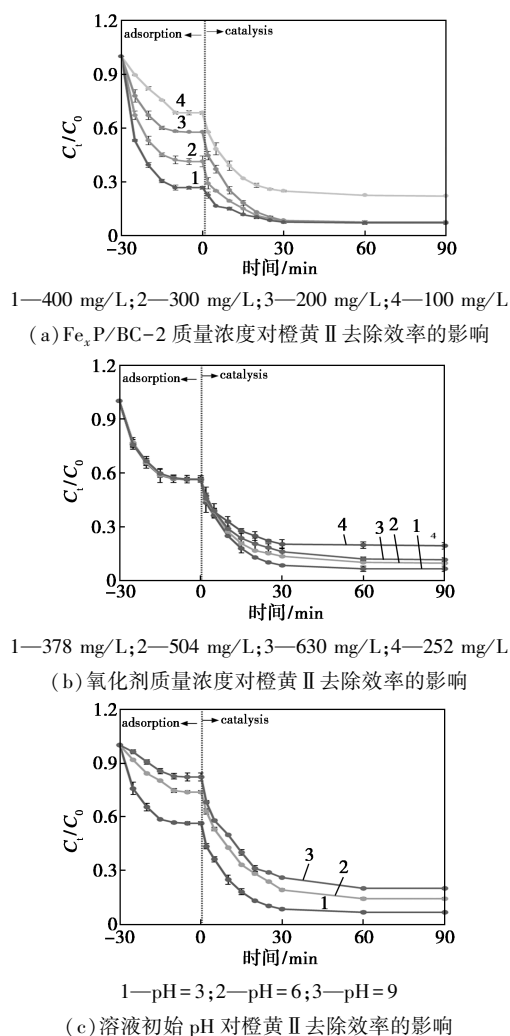


图 5 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 质量浓度、氧化剂质量浓度、溶液初始 pH 对橙黄 II 降解效率的影响

93.8%。催化剂质量浓度的增加能够提供更多的活性位点,因此能明显提高橙黄 II 的去除效率。当催化剂质量浓度继续增加时,橙黄 II 的去除效率仅提高至 94.8%,表明催化剂质量浓度可能已达到饱和,因此选择 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 质量浓度为 200 mg/L 进行后续研究。

从图 5(b)中可以看出,固定底物质量浓度为 10 mg/L,当氧化剂质量浓度从 252 mg/L 增加到 378 mg/L 时,橙黄 II 的去除效率从 75.8% 增加到 94.3%,较高的氧化剂质量浓度能提供更多的活性自由基,因此能明显提高橙黄 II 的去除效率。然而,当氧化剂质量浓度继续增加时,橙黄 II 的去除效率会出现降低的趋势,这与亚硫酸盐浓度过高会抑制活性自由基的产生有关^[13]。因此选择氧化剂质量浓度为 378 mg/L 进行后续实验。

从图 5(c)中可以看出,固定底物质量浓度为 10 mg/L,在 pH=3 时,橙黄 II 的去除率最高达到

94.8%,这是由于在此 pH 条件下, NaHSO_3 主要以 HSO_3^- 形式存在,其直接与 $\text{Fe}(\text{III})$ 反应生成 FeSO_3^+ 或与 $\text{Fe}(\text{II})$ 形成 FeHSO_3^+ 配体物进一步氧化为 FeSO_3^+ ,随着 FeSO_3^+ 的分解,生成活性自由基(如 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$),最终使橙黄 II 得以有效地降解^[13]。pH 上升的过程中橙黄 II 的降解率有所下降,主要是由于当 $\text{pH}>4.0$ 时, $\text{Fe}(\text{III})$ 会部分产生沉淀而减少了活化 NaHSO_3 的能力,此外当溶液的 pH 过高时,氧化体系中大量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 被转化为 $\cdot\text{OH}$,但 $\cdot\text{OH}$ 的氧化能力弱于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,从而导致体系降解污染物能力减弱^[14]。尽管初始溶液的 pH 对橙黄 II 的降解有一定影响,但在所研究的 pH 3~9 的范围内,橙黄 II 的最终降解率仍可达 80.0% 以上,表明 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 活化亚硫酸盐降解有机污染物仍有巨大潜力。

2.4 共存离子对橙黄 II 降解的影响

自然水环境中存在大量无机阴离子,考察了几种实际水体中常见的阴离子 (Cl^- 、 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 和 HCO_3^-) 对橙黄 II 去除效率的影响,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,典型无机阴离子 (Cl^- 、 NO_3^-) 对橙黄 II 的去除具有略微的抑制作用,降解效率被轻微抑制可归因于 Cl^- 、 NO_3^- 对活性氧物质的猝灭反应^[15]。 HCO_3^- 的加入对橙黄 II 的降解具有更高的抑制作用,这是因为 HCO_3^- 使得溶液的 pH 升高, HCO_3^- 会吸附在催化剂表面,占据活性位点,导致吸附性能下降,从而降低了活化 NaHSO_3 的能力^[16]。 HPO_4^{2-} 对橙黄 II 的降解有更加明显的抑制效果,原因在于 HPO_4^{2-} 会导致溶液的 pH 升高,且 HPO_4^{2-} 与铁离子的螯合物会覆盖催化剂表面的活性位点,阻碍污染物与活性中心的接触,从而降低橙黄 II 的去除效率,此外, HPO_4^{2-} 会水解生成 H_2PO_4^- ,抑制氧化自由基的产生^[17]。

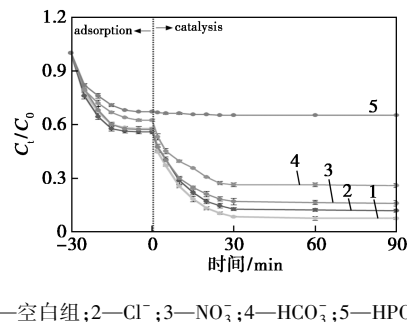
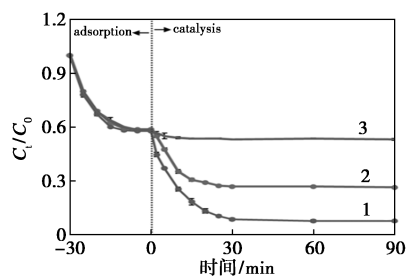


图 6 共存阴离子对橙黄 II 去除效率的影响

2.5 催化机理探究

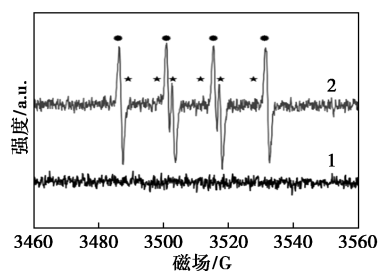
基于 NaHSO_3 活化的高级氧化反应中,硫酸根

自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)是常被检测到并能够氧化有机污染物的活性物种,基于叔丁醇(TBA)可以猝灭羟基自由基,而甲醇(MeOH)可以同时猝灭羟基自由基和硫酸根自由基的特点,利用自由基清除实验对这2种自由基进行了检测。自由基清除剂对橙黄II降解效率的影响及以DMPO为捕获剂的原位EPR图谱如图7所示。从图7(a)中可以看出,反应体系中加入TBA后,橙黄II的降解速率明显下降,表明 $\cdot\text{OH}$ 在橙黄II染料降解中起作用。当体系中加入MeOH后,橙黄II的降解速率进一步降低甚至反应基本停止,说明反应体系中不仅存在 $\cdot\text{OH}$ 的作用,同时存在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的作用。为进一步证实上述2种自由基的存在,采用电子顺磁共振技术(EPR)检测了自由基信号。从图7(b)中可以看出,在反应进行的第10 min可以清楚地观察到归属于DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和DMPO- $\cdot\text{OH}$ 2种配合物的特征信号,说明反应过程中通过活化 NaHSO_3 不断产生了以 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 为代表的氧化活性物质^[18]。这些活性物质的存在高效氧化降解了橙黄II。



1—空白组;2—TBA;3—MeOH

(a) 自由基清除剂对橙黄II降解效率的影响



1—0 min;2—10 min

(b) 原位EPR图谱

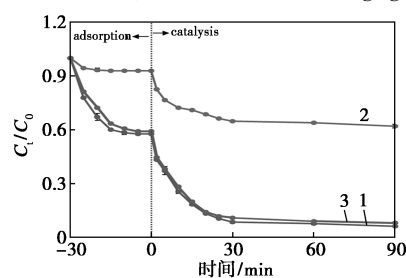
图7 自由基清除剂对橙黄II降解效率的影响及以DMPO为捕获剂的原位EPR图谱

在 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 活化 NaHSO_3 的过程中, HSO_3^- 在反应溶液中首先积聚在催化剂表面,通过 Fe^{3+} 与 HSO_3^- 的表面反应生成 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 。在溶解氧分子的辅助下, $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 与氧气反应产生 $\text{SO}_5^{\cdot-}$, $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 继续与 Fe^{2+} 和 HSO_3^- 反应生成具有高催化活性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。而 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 又

可以与 OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 。在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的共同作用下,橙黄II染料先降解为有机中间体,最后降解为无机 CO_2 和 H_2O 。

2.6 催化剂的重复使用性能

$\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 降解橙黄II的重复使用性能如图8所示。从图8中可以看出, $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 样品在第1次使用时,可以在120 min内降解94.3%的橙黄II。在用去离子水和乙醇洗涤后, $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 样品在第2次去除橙黄II中重复使用的催化活性明显降低,120 min内橙黄II去除率仅为38%。并且测试了溶液中铁离子的浸出,发现仅有0.145 mg/g铁浸出。



1—第1次;2—第2次;3—第3次

图8 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 降解橙黄II的重复使用性能

根据先前的研究,失活的原因是反应中间体覆盖在催化剂表面,阻碍了橙黄II与活性位点之间的接触。在氩气下 900°C 下活化2 h后,样品在第3次使用时表现出了与第1次催化相似的性能。因而, $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 样品具有较好的稳定性和可重复使用性能。

3 结论

以酿酒酵母为前驱体,采用共沉淀-缺氧热解法制备了磷化铁/生物碳复合材料,并将其作为催化剂,通过活化亚硫酸盐产生活性氧,进而降解典型水体污染物橙黄II染料,主要结论如下:

(1) 利用乙醇预处理酵母生物质,能够有效提高磷化铁/生物碳复合材料的比表面积和铁负载量。经乙醇预处理得到的样品 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 的比表面积达 $198.68 \text{ m}^2/\text{g}$,相较于未经乙醇预处理的样品 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-1$,前者多负载13%的铁。

(2) 构建了 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2-\text{NaHSO}_3$ 高级氧化反应体系,当 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 和 NaHSO_3 质量浓度分别为 $200/378 \text{ mg/L}$ 时,120 min内可完全去除模拟染料废水中的橙黄II($100 \text{ mL}, 10 \text{ mg/L}$)。

(3) $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2$ 材料表现出较高催化活性的主要原因是材料具备较大比表面积、丰富的孔隙结构

和 Fe_xP 较强的电子传递能力以及存在较多的活性官能团。在所构建的 $\text{Fe}_x\text{P}/\text{BC}-2-\text{NaHSO}_3$ 高级氧化反应体系中,主要的活性氧物质为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。

参考文献

- [1] Baskaralingam P, Pulikesi M, Elango D, *et al.* Adsorption of acid dye onto organobentonite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 128(2/3): 138-144.
- [2] 罗婷, 李为为, 吴桐, 等. 二硫化钼-磁性铈铁氧化物活化过一硫酸盐降解橙黄 II [J]. *环境工程学报*, 2021, 15(7): 2274-2286.
- [3] Zhou X, Li X, Xu C, *et al.* A persulfate oxidation system for removing acid orange from aqueous solution: Evaluation and degradation mechanism [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 322: 116054.
- [4] Baskaralingam P, Pulikesi M, Elango D, *et al.* Adsorption of acid dye onto organobentonite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 128(2/3): 138-144.
- [5] Zhao J, Wu F, He Q, *et al.* Enhanced degradation of amiloride over $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ /bisulfite process: Key factors and mechanism [J]. *Chemosphere*, 2022, 300: 134573.
- [6] 杨波, 许妙玲, 陈辉煌等. 紫外活化过硫酸盐-亚硫酸盐降解三溴苯酚 [J]. *深圳大学学报(理工版)*, 2023, 40(4): 386-392.
- [7] 陈明如, 马可可, 周律. 基于亚硫酸盐的高级氧化活化方法最新进展 [J]. *工业水处理*, 2022, 42(6): 109-115, 124.
- [8] 吴剑峰, 沈超, 孙启花等. 生物质碳材料的制备与若干应用研究新进展 [J]. *北京工业大学学报*, 2023(11): 1-19.
- [9] 刘合印, 郭奎, 陈凡立, 等. 零价铁改性生物碳材料去除废水中六价铬的研究 [J]. *山东化工*, 2021, 50(5): 262-266.
- [10] Peng Y, Tong W, Xie Y, *et al.* Yeast biomass-induced $\text{Co}_2\text{P}/\text{biochar}$ composite for sulfonamide antibiotics degradation through peroxymonosulfate activation [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 268: 115930.
- [11] Zhang L, Chang C, Hsu C W, *et al.* Hollow nanocubes composed of well-dispersed mixed metal-rich phosphides in N-doped carbon as highly efficient and durable electrocatalysts for the oxygen evolution reaction at high current densities [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(37): 19656-19663.
- [12] Xiao J, Li R, Dong H, *et al.* Activation of sulfite via zero-valent iron-manganese bimetallic nanomaterials for enhanced sulfamethazine removal in aqueous solution: Key roles of Fe/Mn molar ratio and solution pH [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 297: 121479.
- [13] Huang W, Tang Y, Zhang X, *et al.* nZVI-biochar derived from Fe_3O_4 -loaded rabbit manure for activation of peroxymonosulfate to degrade sulfamethoxazole [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 45: 102470.
- [14] Jian H, Yang F, Gao Y, *et al.* Efficient removal of pyrene by biochar supported iron oxide in heterogeneous Fenton-like reaction via radicals and high-valent iron-oxo species [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 265: 118518.
- [15] He Z, Zheng W, Li M, *et al.* $\text{Fe}_2\text{P}/\text{biocarbon}$ composite derived from a phosphorus-containing biomass for levofloxacin removal through peroxymonosulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 130928.
- [16] Wu J, Sun Q, Lu J. Synthesis of magnetic core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{Mg}(\text{OH})_2$ composite using waste bischofite and its catalytic performance for ozonation of antibiotics [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104318.
- [17] Ahmadi M, Ghanbari F. Organic dye degradation through peroxymonosulfate catalyzed by reusable graphite felt/ferrihydrite: Mechanism and identification of intermediates [J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, 111: 43-52.
- [18] Mei Y, Zeng J, Sun M, *et al.* A novel Fenton-like system of Fe_2O_3 and NaHSO_3 for Orange II degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 230: 115866. ■
- [11] Chen X, Liu C, Fang Y, *et al.* Understanding of the sodium storage mechanism in hard carbon anodes [J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(6): 1133-1150.
- [12] Chen X, Fang Y, Tian J, *et al.* Electrochemical insight into the sodium-ion storage mechanism on a hard carbon anode [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2021, 13(16): 18914-18922.
- [13] Liu L, Tian Y, Abdussalam A, *et al.* Hard carbons as anodes in sodium-ion batteries: Sodium storage mechanism and optimization strategies [J]. *Molecules*, 2022, 27(19): 87-101.
- [14] Kim J B, Lee G H, Lau V W H, *et al.* Microstructural investigation into Na-ion storage behaviors of cellulose-based hard carbons for Na-ion batteries [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(27): 14559-14566.
- [15] Zheng Y H, Wang Y S, Liu Y X, *et al.* A high-performance sodium-ion battery enhanced by macadamia shell derived hard carbon anode [J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 489-498.
- [16] Kim N R, Yun Y S, Song M Y, *et al.* Citrus-peel-derived, nanoporous carbon nanosheets containing redox-active heteroatoms for sodium-ion storage [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(5): 3175-3181.
- [17] Zhu Y E, Gu H C, Chen Y N, *et al.* Hard carbon derived from corn straw piths as anode materials for sodium ion batteries [J]. *Ionics*, 2018, 24(4): 1075-1081.
- [18] Zhang N, Liu Q, Chen W L, *et al.* High capacity hard carbon derived from lotus stem as anode for sodium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 378: 331-337.
- [19] Cao L Y, Hui W L, Xu Z W, *et al.* Rape seed shuck derived-lamellar hard carbon as anodes for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 632-637.
- [20] Liu M, Wu F, Bai Y, *et al.* Boosting sodium storage performance of hard carbon anodes by pore architecture engineering [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2021, 13(40): 47671-47683.
- [21] Song N J, Guo N, Ma C, *et al.* Modulating the graphitic domains and pore structure of corn-cob-derived hard carbons by pyrolysis to improve sodium storage [J]. *Molecules*, 2023, 28(8): 3.
- [22] Kamiyama A, Kubota K, Igarashi D, *et al.* MgO-template synthesis of extremely high capacity hard carbon for Na-ion battery [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2021, 60(10): 5114-5120.
- [23] Luo X, Wang Y, Shen Z, *et al.* Construction of hierarchically porous biomass carbon using iodine as pore-making agent for energy storage [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 599: 351-359.
- [24] Yang J, Wang X, Dai W, *et al.* From micropores to ultra-micropores inside hard carbon: Toward enhanced capacity in room-/low-temperature sodium-ion storage [J]. *Nano-micro letters*, 2021, 13(1): 98. ■

(上接第 114 页)