

硫代硫酸钠辅助磷掺杂生物炭活化过硫酸盐 降解扑热息痛

胡 凯¹, 聂鹏尧¹, 李丛杨², 汪昊睿¹, 王国祥¹, 史宸菲¹

(1. 南京师范大学环境学院, 江苏省环境演变与生态建设重点实验室, 江苏 南京 210023)

(2. 南京工程学院计算机工程学院, 江苏 南京 211167)

[摘要] 近年来, 个人药品和护理品等新兴污染物的去除技术备受关注. 本研究选用硫代硫酸钠(TS)辅助磷掺杂生物炭活化过硫酸盐(PS)技术实现了常用解热镇痛药扑热息痛(PAT)的快速去除. 结果表明, 磷掺杂生物炭不能有效活化过硫酸盐, 但 TS 的加入显著提高了 PAT 的去除效率, PS、TS 和磷掺杂生物炭之间存在显著的协同效应. 磷源对生物炭的效能存在显著影响, 与磷酸氢二铵相比, 磷酸氢二钠改性生物炭表现出更好的活化 PS 作用. 在一定氯离子浓度(0~10 mmol·L⁻¹)和 pH(4.0~10.0)范围内, PAT 的降解去除率均达到 80% 以上. 淬灭实验、电子顺磁共振(EPR)测定和离子分析表明, 体系中自由基(SO₄^{·-}和·OH)和单线态氧均不是主要的活性物种, 电子转移等非自由基路径可能是导致 PAT 降解的原因. 这种新体系的发现为 PAT 的降解及高级氧化技术的发展提供了新思路.

[关键词] 扑热息痛, 磷掺杂生物炭, 过硫酸盐, 硫代硫酸盐

[中图分类号] X505 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2023)02-0122-09

Phosphorus-Doped Biochar Activates Persulfate to Eliminate Paracetamol with the Assistance of Sodium Thiosulfate

Hu Kai¹, Nie Liyao¹, Li Congyang², Wang Haorui¹, Wang Guoxiang¹, Shi Chenfei¹

(1. School of Environment, Nanjing Normal University, Jiangsu Key Laboratory of Environmental Change and Ecological Construction, Nanjing 210023, China)

(2. School of Computer Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

Abstract: In recent years, much attention has been attracted in the eliminate of emerging pollutants such as personal pharmaceuticals and care products. In this study, phosphorus-doped biochars were adopted to activate persulfate(PS) with the assistance of sodium thiosulfate(TS) to eliminate paracetamol(PAT), which was one of commonly used antipyretic and analgesic drugs. The phosphorus-doped biochar alone could not activate persulfate effectively, and the elimination efficiency of PAT could be improved significantly after the addition of TS, indicating that a significant synergistic effect existed between PS, TS and phosphorus-doped biochar. The source of phosphorus exhibited a significant effect on the performance of biochar. In contrast to diammonium hydrogen phosphate, disodium hydrogen phosphate modified biochar showed better activation effect on PS. The degradation and elimination efficiency of PAT could reach 80% within a certain range of chloride ions concentration(0~10 mmol·L⁻¹) and pH(4.0~10.0). Quenching experiments, electron paramagnetic resonance(EPR) measurements and sulfate ion analysis indicated that free radicals(SO₄^{·-} and ·OH) and singlet oxygen(¹O₂) were not the main reactive species in the system, and non-radical pathways such as electron transfer may be responsible for the degradation of PAT. This study might provide a new idea for the degradation of PAT and the development of advanced oxidation process.

Key words: paracetamol, phosphorus-doped biochar, persulfate, thiosulfate

扑热息痛(PAT)又名对乙酰氨基酚,是一种非甾体类消炎镇痛药,可缓解感冒、流感、疼痛等症^[1]. 由于其使用广泛且不易降解,在地下水、河水、污水等多种水环境中均有检出^[2],其潜在的生态风险

收稿日期:2022-07-13.

基金项目:江苏省农业科技自主创新资金项目(CX(21)3165).

通讯作者:史宸菲,博士,副教授,研究方向:碳材料在水污染控制与资源化领域中的应用. E-mail:schenfei@njnu.edu.cn

不容忽视.此外,PAT 还可通过食物和饮用水等途径富集进入人体,长期接触可能导致内分泌紊乱和一些慢性疾病^[3].目前针对 PAT 的去除有多种技术,包括吸附^[4-5]、高级氧化^[6-8]、絮凝^[9]和膜吸附^[10].其中,高级氧化技术(AOPs)可以实现 PAT 的高效降解去除.过硫酸盐(PS)高级氧化技术是一种新兴的高级氧化技术,具有氧化还原电位(2.5~3.1 V)高、适用 pH 范围宽及活性物种存活时间(30~40 μs)长等^[11-12]优点.由于单纯的高级氧化技术降解效果有限,故很有必要对其进行活化,提高效率,如利用紫外光^[13]、热^[14]、碱^[15]和含金属材料等^[16-17]活化过硫酸盐生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$.近年来,低能耗、绿色环保的活化方法备受关注.

生物炭是通过生物质在缺氧条件下热解制得的一类碳材料.研究表明,多种生物炭可以作为过硫酸盐活化剂降解有机污染物,并且以不同类型的生物质原材料烧制的生物炭性能及官能团会存在较大的差异^[18-19].由于蓝藻本身含有丰富的生物质资源,故可将其选为生物质材料,不仅达到资源化的目的,还能探究其官能团特征,为后续蓝藻资源化应用做铺垫.但是,未改性处理的生物炭一般比表面积比较低,活性位点较少,因而活化性能较差,可通过氮、硫、磷等杂原子掺杂增强碳材料的活化性能^[20].磷是一种常见的非金属元素,与氮具有相同的价电子数,且磷掺杂炭黑已被用于催化过氧化氢降解苯酚^[21].然而,关于磷掺杂碳材料活化过硫酸盐降解污染物的研究报道较少.硫代硫酸钠(TS)是一种含硫还原剂,常被用作过硫酸盐高级氧化体系的反应终止剂^[22].然而,近期研究发现,在某些生物炭活化过硫酸盐体系中,TS 的添加不仅未能终止反应,反而更进一步促进了有机物的降解.相关体系的内部机制尚不清楚,有待进一步探究.

因此,本研究以蓝藻生物质为原料,通过高温热解制备了磷掺杂生物炭,在对其进行物理化学性质表征的基础上,研究了 PS 浓度、TS 浓度、生物炭投加量、氯离子浓度和初始 pH 等反应条件对 PAT 去除的影响,通过实验与仪器分析相结合,对 PAT 的降解机理进行分析.

1 实验部分

1.1 材料和试剂

本实验的蓝藻生物质取自太湖(中国 苏州);扑热息痛(纯度 $\geq 98\%$)、磷酸氢二钠(分析纯)、过硫酸钠(分析纯)、甲酸(色谱级)和磷酸氢二铵(分析纯)均购自上海易恩化学技术有限公司;氢氧化钠、五水合硫代硫酸钠、氯化钠、浓硫酸、全氟磺酸均为分析纯,购自南京化学试剂股份有限公司;甲醇(色谱级)购自德国默克公司;2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇(TEMP)、5,5-二甲基-1-吡咯氮-氧化物(DMPO)购自东仁化学科技(上海)有限公司;实验用水均为超纯水.

1.2 生物炭的制备

本实验以蓝藻生物质作为原料,通过磷酸氢二钠溶解浸渍后高温热解的方法制备磷掺杂生物炭.先配制 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸氢二钠溶液 50 mL,再称取 8.9 g 的蓝藻粉末加入溶液中,搅拌均匀后在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下浸渍 16.5 h,然后在氮气(流量约为 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)气氛下 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (升温速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)热解 1 h.冷却至室温后,将烧制好的碳材料用纯水洗至中性,烘干,研磨过 100 目尼龙网筛,记为 CPB.以相同步骤制备的同浓度磷酸氢二铵溶液浸渍的生物炭,记为 CNP.用纯水浸渍后制备的生物炭记为 CB.

1.3 生物炭表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet IS5, America)对生物炭表面官能团进行表征,利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB Xi+, Thermo Fisher Scientific, America)对生物炭表面组成和元素化学状态进行表征.

1.4 降解实验

配制 $0.05\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PAT 溶液,采用 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液和 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液调节 pH.向 PAT 溶液中依次加入一定量的 PS 和 TS,混匀,然后加入一定质量的生物炭, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下恒温振荡($120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$),以 15、30、60、90、120、180、240 min 为时间间隔,每次取样 1 mL,用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 有机滤膜过滤后保存于棕色液相小瓶中待测.

1.5 分析方法

采用高效液相色谱(HPLC, Agilent 1290, America)测定溶液中 PAT 的浓度,色谱柱为 C18 柱

(Poroshell 120 SB-C18 4.6×100 mm, 2.7 μm), 流动相为甲醇和 0.1% 甲酸水溶液, 体积比为 12:88, 流动相流速为 0.9 mL·min⁻¹, 柱温为 30 ℃, 进样量为 10 μL, 检测波长为 243 nm. 通过电子顺磁共振波谱仪(EPR, E500, America)测定体系中可能存在的自由基、单线态氧等活性物种, DMPO、TEMP 分别作为自由基(SO₄^{·-}和·OH)、单线态氧的捕获剂. 采用离子色谱仪(ICS900, Dionex, America)测定溶液中硫酸根离子的浓度.

扑热息痛溶液初始浓度记为 c_0 (mmol·L⁻¹), 剩余浓度记为 c (mmol·L⁻¹), 以 c/c_0 表示污染物的去除效果. 采用 Origin 2018 对实验数据进行分析绘图. 通过拟一级动力学模型对 PAT 降解过程进行数据拟合, 见下式:

$$\ln(c_0/c_t) = kt, \quad (1)$$

式中, c_0 (mmol·L⁻¹) 为 PAT 溶液的初始浓度, c_t (mmol·L⁻¹) 为在 t 时间的剩余浓度, t (min) 为反应时间, k (min⁻¹) 为反应速率常数.

2 结果与讨论

2.1 蓝藻生物炭的表征

3 种生物炭的 FTIR 结果如图 1 所示. 波数 3 410、1 590 cm⁻¹附近的吸收峰分别对应羟基结构中的 O—H 伸缩振动和 C=O 振动^[23]; 波数 936、1 038、1 075、1 116 cm⁻¹附近的吸收峰分别为 P—OH 振动、P—O 振动、C—P 振动、P=O 振动^[24-25]; 500~900 cm⁻¹附近的谱带的弯曲振动可能与氮氧化学键的变形有关. 可以看出, 与 CB 相比, CPB 和 CNP 的 O—H 振动峰信号有所减弱, C=O 峰强度明显增加. CPB 中含磷基团种类多于 CB 和 CNP. 对比结果表明, 磷掺杂处理和磷源的选择都对材料表面官能团产生了一定的影响.

CB、CPB 和 CNP 的 XPS 谱图如图 2 所示. 结果表明, 碳、氮、氧、磷和钙为 3 种生物炭表面的主要元素. 其中, CB 中含有钙元素(350 eV), 但掺磷处理后, 对应峰信号减弱. CPB 是由磷酸氢二钠溶液浸渍制备的, 故含有钠元素(497 eV). 3 种生物炭的 O/C 均在 0.20 以上, 说明材料表面可能有较多的含氧官能团, 这与 FTIR 结果一致. CB、CPB 和 CNP 3 种碳材料的磷元素含量分别为 1.24%、1.95% 和 2.26%, 说明掺杂处理向生物炭中引入了更多的磷.

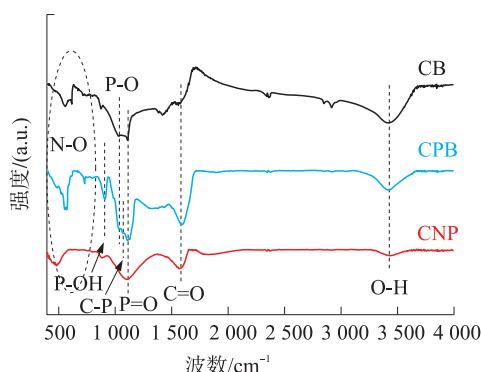


图 1 CB、CPB 和 CNP 的 FTIR 图

Fig. 1 FTIR of CB、CPB and CNP

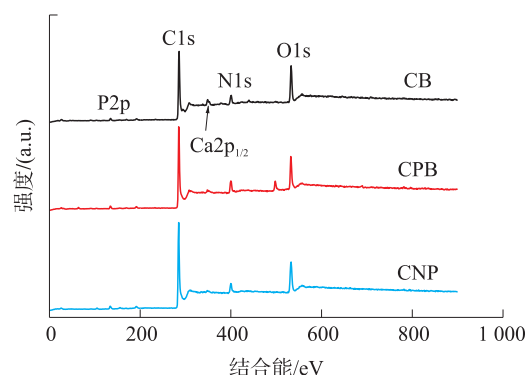


图 2 CB、CPB 和 CNP 的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of CB、CPB and CNP

对 C1s、N1s 和 P2p 进行进一步的分峰拟合, 结果如图 3 所示.

C1s 在 284.6、285.8、287.2 和 289.2 eV 左右处可分为 4 个峰^[24], 分别对应 C=C、C—O/C—P、C=O 和 O=C—O (图 3(a-c)). 可看出 CPB 和 CNP 中 C—O/C—P 键的含量增加, 表明磷有效地掺杂到材料中, 并引起官能团比例的变化; CPB 经过 1 次重复利用后, C—O/C—P 的含量及占比明显下降.

N1s 可在 398.7、400.5 和 401.2 eV 左右处很好地拟合出吡啶氮、吡咯氮和石墨氮 3 个峰^[26] (图 3(d-f)). CB、CPB 和 CNP 中的石墨氮的含量分别为 2.58%、12.49% 和 26.07%, 差异较大; 重复后的 CPB 中石墨氮的比例大幅增长, 吡咯氮含量下降.

P2p 可分为 (133.3±0.2) eV (C—P=O)、(134.2±0.4) eV (C—P—O)、(135.0±0.3) eV (C—O—P) 和

(136 ± 0.0) eV (P_2O_5) (图 3(g-i))^[24,27], 与 FTIR 中含磷官能团的类型较吻合. 磷掺杂后, CPB 和 CNP 的 C—P—O 键均有增加, CPB 中的 C—O—P 键比例为三者最高; CNP 由于生成了 P_2O_5 , 导致 C—O—P 键的比例显著减少; CPB 中的 C—P=O 键的比例明显低于 CB 和 CNP; 重复后的 CPB 中 P 含量明显下降, 说明反应过程中 P 被消耗, 并且 C—O—P 所占比例大幅减少. 由此可看出, 磷掺杂对生物炭活化过硫酸盐降解 PAT 有较为明显的影响.

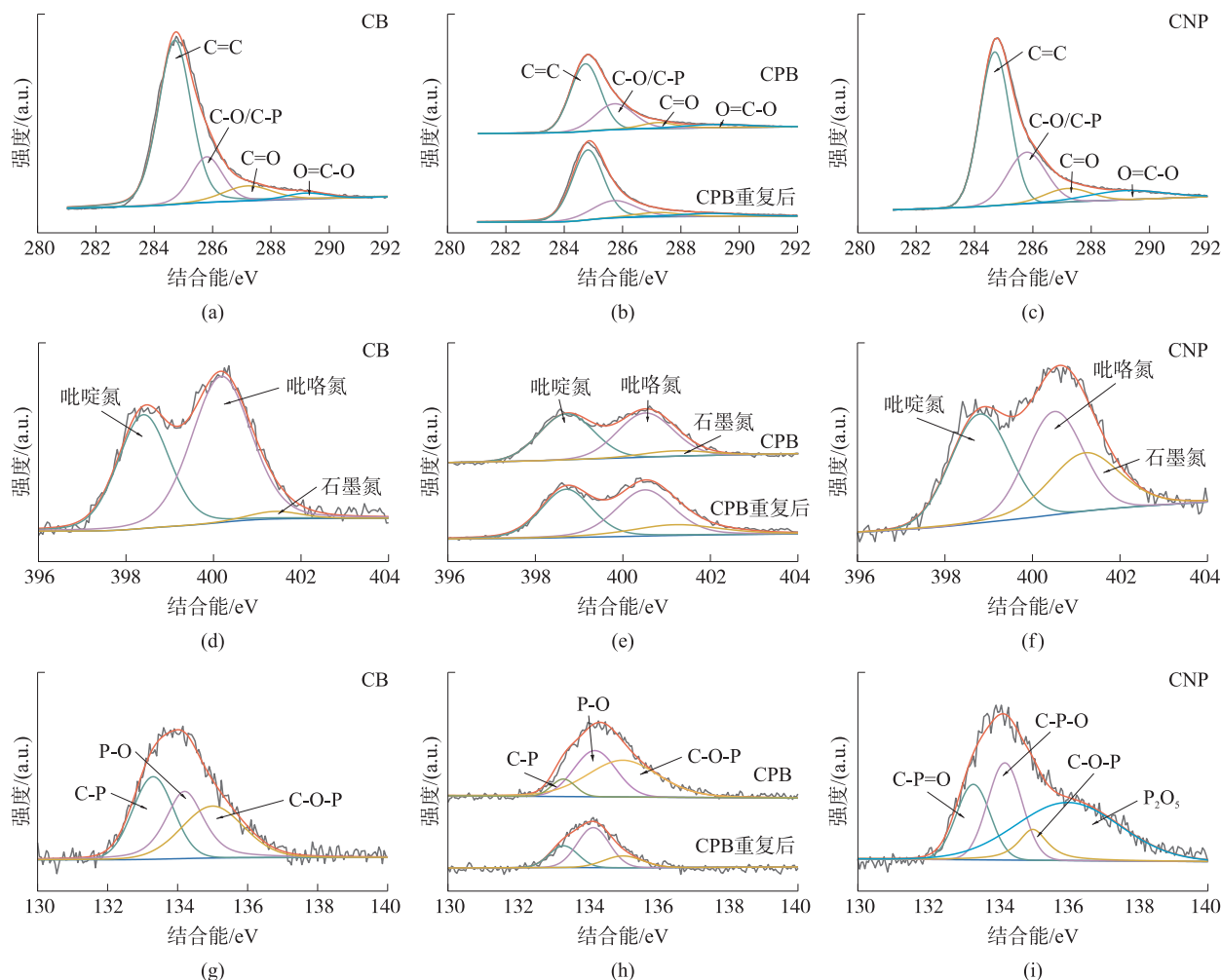
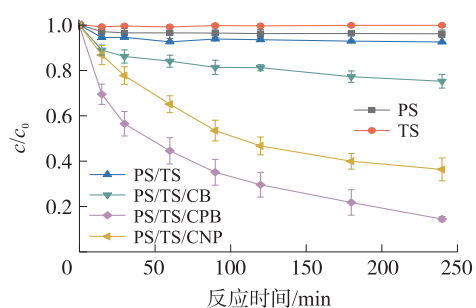


图 3 (a-c) CB、CPB 和 CNP 的 C1s 谱图; (d-f) CB、CPB 和 CNP 的 N1s 谱图; (g-i) CB、CPB 和 CNP 的 P2p 谱图

Fig. 3 (a-c) C1s spectra of CB, CPB and CNP; (d-f) N1s spectra of CB, CPB and CNP; (g-i) P2p spectra of CB, CPB and CNP

2.2 不同体系对扑热息痛的去除效果

由图 4 可以看出, 单独投加 TS 对 PAT 基本没有去除效果. 单独投加 PS 后, 240 min 时 PAT 的去除率也仅为 4%, 表明过硫酸盐自身对 PAT 的氧化去除能力也很弱. 而 PS 和 TS 同时投加时, 240 min 时的去除率提高到 7.6%, 略高于两者单独投加体系. 进一步加入碳材料, PAT 的去除率提高, 但是不同碳材料构成的体系对 PAT 的去除效果有很大差异. PS/TS/CB 体系在 240 min 时的去除率仅为 24.9%; 而 PS/TS/CPB 和 PS/TS/CNP 体系的降解率则分别达到了 85.7% 和 63.8%, 这表明磷掺杂能够明显提升 PAT 的去除效果. 此外, 与磷酸氢二铵相比, 磷酸氢二钠更适合作为磷源. 因此, 选择效果较好的 CPB 体系进行后续影响因素及机理探究.



$c(PAT) = 0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(PS) = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $\rho(CB) = \rho(CPB) = \rho(CNP) = 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $c(TS) = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 4.0$; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

图 4 不同体系对扑热息痛的去除效果

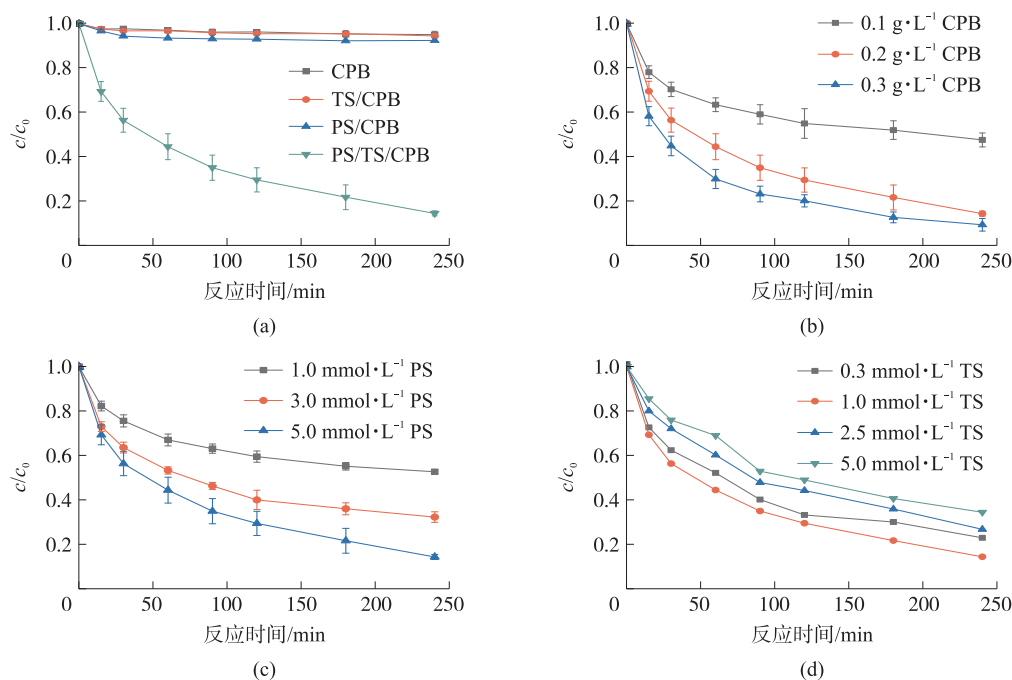
Fig. 4 Elimination effect of PAT in different systems

2.3 PS/TS/CPB 体系对扑热息痛的去除效果

由图 5(a)可以看出,单独投加 CPB 的体系中,240 min 时 PAT 的去除率仅为 5%,说明此种材料对于 PAT 的吸附去除作用比较差,这可能与较低的比表面积($22.33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)有关.接着加入 TS,体系对 PAT 的去除效果仍然没有明显变化.对于 CPB 和 PS 同时投加的体系,240 min 时 PAT 的降解率为 7.4%,略高于 CPB 对 PAT 的吸附去除率,说明 CPB 对 PS 的活化作用也比较弱.值得注意的是,在 PS/TS/CPB 体系中,PAT 能被快速去除,240 min 去除率达到 85.7%.综合上述分析结果,PS/TS/CPB 体系对 PAT 的去除主要是通过降解而不是吸附实现的,PS、TS 和 CPB 三者共存可以实现 PAT 的高效降解去除.本研究 and UV-LED/NaClO 高级氧化工艺^[28]、碳纳米管活化过硫酸盐高级氧化工艺^[29]均能高效降解 PAT,但 PS/TS/CPB 体系无需外加能量,并且生物炭造价显著低于碳纳米管,整个反应成本较低,符合当前研究趋势,说明本方法具有先进性和有效性.

2.4 PS、TS 和 CPB 投加量对扑热息痛去除效果的影响

由图 5(b)可看出,随着 CPB 投加量的增加,PS/TS/CPB 体系中 PAT 的去除率逐渐增加. CPB 的投加量从 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,最终去除率从 52.6% 增加至 90.7%,一级动力学拟合常数(K_{abs})也从 0.0026 min^{-1} 提高到 0.0089 min^{-1} ,这可能是由于增加 CPB 的投加量,可提供更多的活性位点,从而强化了 PAT 的降解.图 5(c)中随着 PS 的浓度从 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,240 min 时 PAT 降解率从 47.3% 增加到 85.7%, K_{abs} 也从 0.0023 min^{-1} 增加至 0.0074 min^{-1} ,但当 PS 的浓度到达一定值时,制约降解效率持续增长的因素就变为生物炭的投加量和 TS 的浓度,不能提供足够的活性位点而活化过量的 PS.由图 5(d)可看出,随着 TS 浓度从 $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,240 min 时 PAT 降解率从最开始的 77.1% 增长至 85.7%,然后又逐渐下降至 65.6%,说明在一定量 CPB 和 PS 的条件下,TS 存在最优浓度,过量的 TS 反而不利于 PAT 的降解去除.整体而言,PS、TS 和 CPB 均参与了 PAT 的降解,且三者之间存在协同效应.



$c(\text{PAT}) = 0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{PS}) = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\rho(\text{CPB}) = 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{TS}) = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 4.0$; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

图 5 (a) PS/TS/CPB 体系对扑热息痛的去除; (b-d) CPB 投加量、PS 浓度和 TS 浓度对 PS/TS/CPB 体系去除扑热息痛的影响

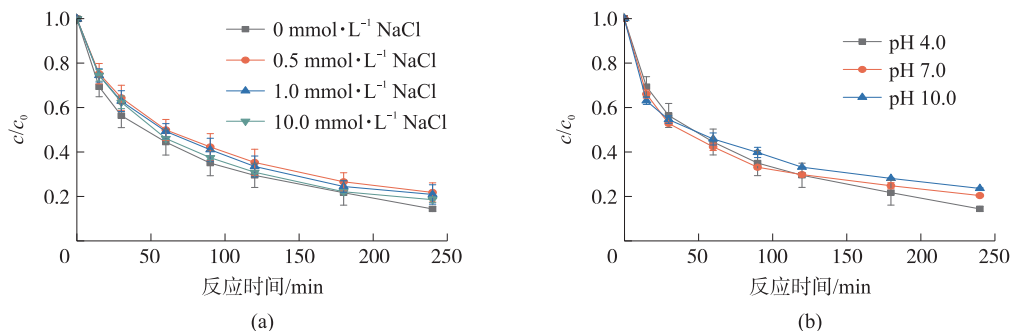
Fig. 5 (a) Elimination of PAT in PS/TS/CPB system; (b-d) Effects of CPB dosage, PS concentration and TS concentration on the elimination of PAT in PS/TS/CPB system

2.5 氯离子浓度和初始 pH 对扑热息痛去除效果的影响

氯离子是一种常见的无机离子,广泛存在于水环境中.在高级氧化体系中,氯离子往往会和硫酸根自由基、羟基自由基反应产生一些含氯自由基.由于此类自由基的氧化能力较弱,会导致原有体系对有机物降解效率的降低^[30].由图 6(a)可以看出,在 $0 \sim 10.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内,投加氯离子对体系降解效率

影响很小, PAT 的降解去除率始终保持在 80% 以上. 鉴于此, 本反应体系中发挥降解作用的活性物种可能不是自由基. 此外, 本体系可用于一定含盐量的污水中 PAT 的去除.

同样, pH 也是高级氧化体系中影响污染物去除效率的重要因素. 研究表明, pH 升高会导致硫酸根自由基与氢氧根反应, 生成羟基自由基, 并且碱性越强, 消耗的硫酸根自由基越多, 最终导致降解效率下降^[31]. 由图 6(b) 可看出, 在 pH=4.0、pH=7.0 和 pH=10.0 条件下, PAT 的降解趋势差别很小, 最终去除率均达到 80% 以上. 可以看出, 本反应体系能适应较为宽泛的 pH 环境.



$c(\text{PAT}) = 0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{PS}) = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\rho(\text{CPB}) = 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{TS}) = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH=4.0; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

图 6 (a) 氯离子浓度对去除扑热息痛的影响; (b) 初始 pH 对去除扑热息痛的影响

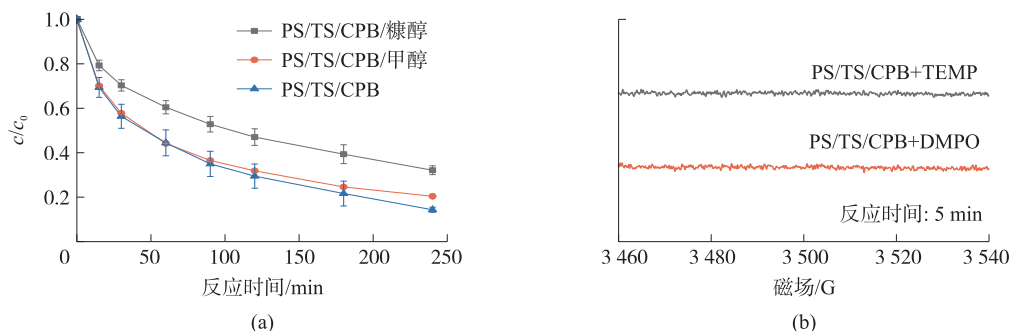
Fig. 6 (a) Effect of chloride ion concentration on the elimination of PAT; (b) Effect of initial pH on the elimination of PAT

2.6 反应体系活性物种的确定

在早期碳材料活化 PS 体系的研究中, 污染物的降解被普遍归因于自由基作用. 近年来, 一些研究报道了非自由基降解途径, 包括单线态氧和电子转移. 因此, 本研究通过淬灭实验、EPR 测定和离子分析来研究 PS/TS/CPB 体系的自由基和非自由基降解途径.

甲醇对 PS/TS/CPB 体系去除 PAT 的影响如图 7(a) 所示, 可以看出, 甲醇的加入对反应仅有轻微的抑制作用, 240 min 时降解率从 85.7% 降至 79.6%, 相较于没加甲醇时的去除率, 仅仅降低了 6.1%, 这表明自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$) 不是体系中发挥主要作用的活性物种. 然后通过 DMPO 捕获进行 EPR 检测, 如图 7(b) 所示, 没有明显的特征峰信号, 则进一步证实了上述推论.

对于非自由基体系, 目前普遍认为单线态氧是一种重要的活性物种. 因此, 本研究进一步探讨了在 PS/TS/CPB 体系中单线态氧存在的可能性. 如图 7(a) 所示, 向体系中加入糠醇(单线态氧的清除剂)明显抑制了 PAT 的降解, 表明体系中可能存在单线态氧. 然而, 最近的研究发现, 糠醇可以直接与体系中的 PS 反应, 从而减弱体系中有有机污染物的降解^[32]. 因此, 淬灭实验的结果不能证明单线态氧的存在. 在加入 TEMP 后的 EPR 谱图(图 7(b))上没有观察到明显的 TEMP 和单线态氧反应产生的特征峰, 因此单线态氧也不是 PS/TS/CPB 体系中主要的活性物种.



$c(\text{PAT}) = 0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{PS}) = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\rho(\text{CPB}) = 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $c(\text{TS}) = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{甲醇}) = 988.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{糠醇}) = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $c(\text{TEMP}) = 0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{DMPO}) = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH=4.0; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

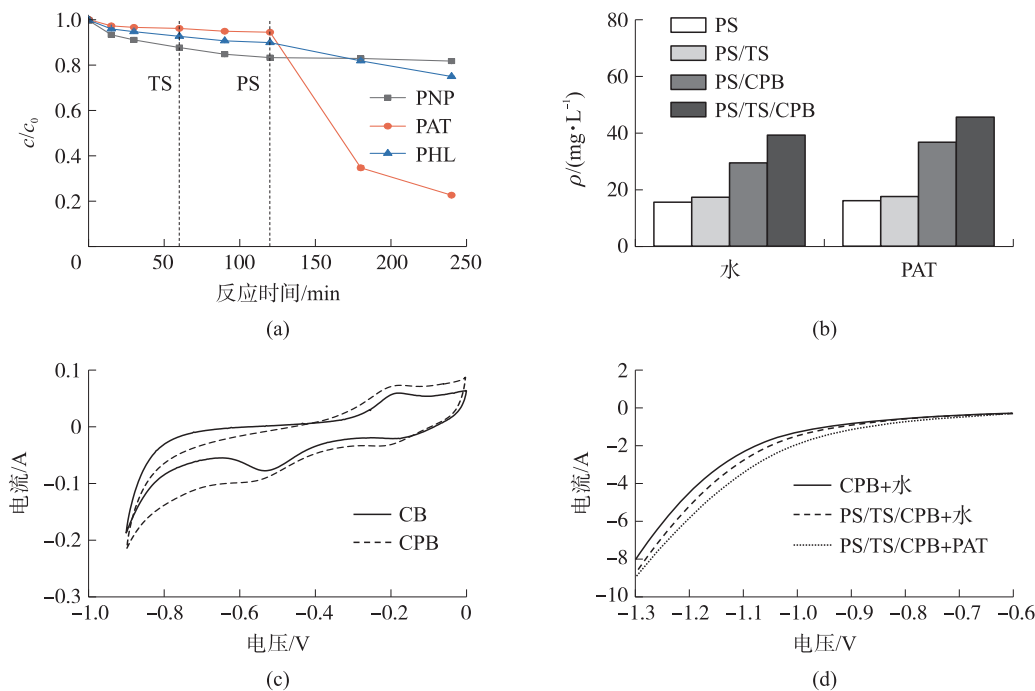
图 7 (a) 甲醇和糠醇对 PS/TS/CPB 体系去除扑热息痛的影响; (b) PS/TS/CPB 体系的 EPR 谱图

Fig. 7 (a) Effects of methanol and furfuralcohol on the elimination of PAT in PS/TS/CPB system;

(b) EPR spectra of PS/TS/CPB system

综上所述,自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$)和单线态氧作为活性物种的可能性被排除,因此后续研究重点验证基于电子转移的非自由基降解路径. 如果这一机制存在于 PS/TS/CPB 体系中,则过硫酸盐的转化应与有机物的分子结构有关. 因此,本研究选择了具有不同取代基的 3 种酚类(对硝基苯酚(PNP)、扑热息痛(PAT)和苯酚(PHL))作为目标污染物,采用分段投加 PS、TS 的方式,分别研究了吸附及降解过程对 3 种酚的去除作用. 如图 8(a)所示,CPB 对 3 种酚类物质的吸附性能具有一定的差异. 与 PHL 和 PAT 相比,PNP 更容易吸附在 CPB 表面. 所有吸附过程均在 60 min 时达到近乎平衡状态,PNP、PHL 和 PAT 的去除率分别为 22.3%、7.4%和 3.9%. 随后添加 TS,酚类物质的去除趋势变化不大. 120 min 时加入 PS,3 种酚类物质的去除趋势则出现了显著差异. PAT 的去除率从 5.6%急剧上升到 87.5%,PHL 的去除率从 10.1%上升到 25.1%,而 PNP 的去除率几乎没有变化,三者的降解速率常数分别为 0.011 9、0.000 1、0.001 6 min^{-1} ,这说明体系中酚类的降解可能与其供电子能力有关^[32]. 此外,本研究还测定了 240 min 时溶液中 SO_4^{2-} 的浓度. 如图 8(b)所示,PS 在水和 PAT 体系中均能释放少量的 SO_4^{2-} ,这可能是 PS 本身的分解所导致;而在 PS/TS 体系中,TS 的加入只引起 SO_4^{2-} 浓度的少量增加;在 PS/CPB 体系中出现了 SO_4^{2-} 的明显释放,说明 CPB 与 PS 之间存在着强烈的反应;相较于水体系,PAT 的加入则显著促进了 PS/TS/CPB 体系中 SO_4^{2-} 的释放,这进一步说明了电子转移机制在体系中发挥了作用. 此外,如图 4 所示,PAT 在 PS/TS/CPB 和 PS/TS/CNP 体系中的去除率明显高于 PS/TS/CB 体系,说明磷掺杂在电子转移过程中也发挥了重要作用. 根据 Strelko 等^[33]的研究,磷掺杂可以改变碳材料内部的吡啶氮、石墨氮、含磷基团等的比例而改善碳材料的电子传输能力,这可能是导致 PAT 在 PS/TS/CPB 体系中降解效率更高的原因.

通过电化学实验对电子转移机制进行验证. 如图 8(c)所示,对改性前后的材料进行循环伏安测试(CV),可明显看出,CPB 所围成曲线的面积大于 CB,表明改性后 CPB 的阻抗降低. 对照图 8(d)的线性扫描伏安测试(LSV)可看出,在水体系中,PS 和 TS 的加入提高了体系的电流强度;在 PAT 存在的体系中,电流又进一步得到增强. CV 和 LSV 的相互验证,表明此反应体系中存在电子转移现象. 综上所述,电子转移是导致 PAT 高效降解的原因.



$c(\text{PAT}) = c(\text{PNP}) = c(\text{PHL}) = 0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $c(\text{PS}) = 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\rho(\text{CPB}) = 0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $c(\text{TS}) = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 4.0$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

图 8 (a) PS/TS/CPB 体系中不同酚类物质的去除; (b) 溶液中硫酸根离子的浓度; (c) 循环伏安测试; (d) 线性扫描伏安测试

Fig. 8 (a) Elimination of different phenols in PS/TS/CPB system; (b) Concentration of SO_4^{2-} in the solution;

(c) Cyclic voltammetry test; (d) Linear scan voltammetry test

3 结论

(1) PS/TS/CPB 体系可以快速去除水中的 PAT, 在 $c(\text{PAT}) = 0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{PS}) = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\rho(\text{CPB}) = 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{TS}) = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 4.0$ 的条件下, 240 min 时 PAT 的降解率达到 85.7%。磷掺杂处理和磷源的选择都对生物炭的活化性能产生了一定的影响。

(2) PS、TS 和 CPB 之间存在协同作用, 在一定氯离子浓度 ($0 \sim 10.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和不同初始 pH ($4.0 \sim 10.0$) 下, PS/TS/CPB 体系对 PAT 均能保持 80% 以上的去除率。

(3) PS/TS/CPB 体系的溶液中未检出自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$) 和单线态氧, PAT 的降解机制与非自由基途径中的电子转移有关。

[参考文献]

- [1] YANG Y, OK Y S, KIM K H, et al. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: a review[J]. Science of the total environment, 2017, 596/597: 303–320.
- [2] WANG J L, WANG S Z. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review[J]. Journal of environmental management, 2016, 182: 620–640.
- [3] HO C H, HSIAO C D, KAWAKAMI K, et al. Triclosan (TCS) exposure impairs lipid metabolism in zebrafish embryos[J]. Aquatic toxicology, 2016, 173: 29–35.
- [4] GALHETAS M, MESTRE A S, PINTO M L, et al. Carbon-based materials prepared from pine gasification residues for acetaminophen adsorption[J]. Chemical engineering journal, 2014, 240: 344–351.
- [5] NATARAJAN R, BANERJEE K, KUMAR P S, et al. Performance study on adsorptive removal of acetaminophen from wastewater using silica microspheres: kinetic and isotherm studies[J]. Chemosphere, 2021, 272: 129896.
- [6] KOHANTORABI M, MOUSSAVI G, OULEGO P, et al. Heterogeneous catalytic ozonation and peroxone-mediated removal of acetaminophen using natural and modified hematite-rich soil, as efficient and environmentally friendly catalysts[J]. Applied catalysis B: environmental, 2022, 301: 120786.
- [7] FENG S, ZHANG X, LIU Y. New insights into the primary phototransformation of acetaminophen by UV/H₂O₂: photo-fries rearrangement versus hydroxyl radical induced hydroxylation[J]. Water research, 2015, 86: 35–45.
- [8] WANG S, WU J, LU X, et al. Removal of acetaminophen in the Fe²⁺/persulfate system: kinetic model and degradation pathways[J]. Chemical engineering journal, 2019, 358: 1091–1100.
- [9] KATAL R, FARAHANI D M H A, HU J Y. Degradation of acetaminophen in a photocatalytic (batch and continuous system) and photoelectrocatalytic process by application of faceted-TiO₂ [J]. Separation and purification technology, 2020, 230: 115859.
- [10] KUMARI S, KUMAR R N. River water treatment using electrocoagulation for removal of acetaminophen and natural organic matter[J]. Chemosphere, 2021, 273: 128571.
- [11] HU P, LONG M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: a review on heterogeneous catalysts and applications[J]. Applied catalysis B: environmental, 2016, 181: 103–117.
- [12] WANG J, WANG S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. Chemical engineering journal, 2018, 334: 1502–1517.
- [13] XIAN L, SHAO Y, GAO N, et al. Investigation of clofibric acid removal by UV/persulfate and UV/chlorine processes: kinetics and formation of disinfection byproducts during subsequent chlor(am)ination[J]. Chemical engineering journal, 2018, 331: 364–371.
- [14] FAN Y, JI Y, KONG D, et al. Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process[J]. Journal of hazardous materials, 2015, 300: 39–47.
- [15] LOMINCHAR M A, SANTOS A, DE MIGUEL E, et al. Remediation of aged diesel contaminated soil by alkaline activated persulfate[J]. Science of the total environment, 2018, 622/623: 41–48.
- [16] YAN Z, GU Y, WANG X, et al. Degradation of aniline by ferrous ions activated persulfate: impacts, mechanisms, and by-products[J]. Chemosphere, 2021, 268: 129237.
- [17] ALI J, WENLI L, SHAHZAD A, et al. Regulating the redox centers of Fe through the enrichment of Mo moiety for persulfate

- activation;a new strategy to achieve maximum persulfate utilization efficiency[J]. *Water research*,2020,181:115862.
- [18] SHI C,LI Y,FENG H,et al. Removal of p-nitrophenol using persulfate activated by biochars prepared from different biomass materials[J]. *Chemical research in Chinese universities*,2018,34:39-43.
- [19] ZHOU X,LAI C,LIU S,et al. Activation of persulfate by swine bone derived biochar:insight into the specific role of different active sites and the toxicity of acetaminophen degradation pathways[J]. *Science of the total environment*,2022,807:151059.
- [20] ZHONG Q,LIN Q,HE W,et al. Study on the nonradical pathways of nitrogen-doped biochar activating persulfate for tetracycline degradation[J]. *Separation and purification technology*,2021,276:119354.
- [21] TUESTA J L D,QUINTANILLA A,CASAS J A,et al. P-,B- and N-doped carbon black for the catalytic wet peroxide oxidation of phenol:activity, stability and kinetic studies[J]. *Catalysis communications*,2017,102:131-135.
- [22] WANG H Z,GUO W Q,SI Q S,et al. Non-covalent doping of carbon nitride with biochar:boosted peroxymonosulfate activation performance and unexpected singlet oxygen evolution mechanism[J]. *Chemical engineering journal*,2021,418:129504.
- [23] CHEN S,WANG J,WU Z,et al. Enhanced Cr(VI) removal by polyethylenimine- and phosphorus-codoped hierarchical porous carbons[J]. *Journal of colloid and interface science*,2018,523:110-120.
- [24] LUTZE H V,KERLIN N,SCHMIDT T C. Sulfate radical-based water treatment in presence of chloride:formation of chlorate, inter-conversion of sulfate radicals into hydroxyl radicals and influence of bicarbonate[J]. *Water research*,2015,72:349-360.
- [25] SOME S,SHACKERY I,SUN J K,et al. Phosphorus-doped graphene oxide layer as a highly efficient flame retardant[J]. *Chemistry:a European journal*,2015,21(44):15480-15485.
- [26] REN W,NIE G,ZHOU P,et al. The intrinsic nature of persulfate activation and N-doping in carbocatalysis[J]. *Environmental science & technology*,2020,54(10):6438-6447.
- [27] PUZIY A M,PODDUBNAYA O I,SOCHA R P,et al. XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons[J]. *Carbon*,2008,46(15):2113-2123.
- [28] 李博强. UV-LED/NaClO 高级氧化工艺对典型 PPCPs 类污染物的降解[D]. 杭州:浙江工业大学,2020.
- [29] VAN L P,DO-GUN K,SEOK-OH K. Advanced oxidative degradation of acetaminophen by carbon catalysts:radical vs non-radical pathways[J]. *Environmental research*,2020,188:109867.
- [30] ANIPSITAKIS G P,DIONYSIOU D D,GONZALEZ M A. Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions[J]. *Environmental science & technology*,2006,40(3):1000-1007.
- [31] 王晨曦,万金泉,马邕文,等. 负载型颗粒活性炭催化过硫酸钠氧化降解橙黄 G[J]. *环境工程学报*,2015,9(1):213-218.
- [32] REN W,XIONG L,YUAN X,et al. Activation of peroxydisulfate on carbon nanotubes:electron-transfer mechanism[J]. *Environmental science & technology*,2019,53(24):14595-14603.
- [33] STRELKO V V,KUTS V S,THROWER P A. On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen,boron and phosphorus in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions[J]. *Carbon*,2000,38(10):1499-1503.

[责任编辑:丁 蓉]