

基于活性污泥焚灰的类 Fenton 催化剂的制备 及其对亚甲基蓝的降解性能

蔡梦宇, 李杨虹淼, 杨彩云, 周雨婷, 吴昊

(燕山大学 环境与化学工程学院, 河北省水体重金属深度修复与资源利用重点实验室, 秦皇岛 066004)

摘要: 载铁沸石因其来源广泛、制备简便及环境毒性低等特点, 被广泛用于催化类 Fenton 反应产生 $\cdot\text{OH}$, 以高效处理有机污染物。然而, 传统载铁沸石的制备成本高且 Fe^{2+} 再生困难, 限制了其在催化类 Fenton 反应中的工业化应用。基于此, 本研究以污水处理厂活性污泥焚烧处理后的灰分为原料, 选择性回收其中的硅、铝和铁等元素。制备的 Fe^{2+} -方钠石(FSD)可用于类 Fenton 反应活化过氧乙酸(PAA), 以高效降解水溶液中的亚甲基蓝(MB)。结果表明: FSD 可在较宽的 pH 范围内催化 PAA 生成 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{R-O}\cdot$ 等多种活性氧物种, 进而通过羟基化或亚砷化途径催化降解 MB。以 0.5 mol/L Fe^{2+} 制备的 FSD 用量为 0.3 g/L , PAA 浓度为 0.3 mmol/L 时, FSD/PAA 体系可在 20 min 内完全降解 40 mg/L MB 。此外, FSD 中的还原性硫组分可促进 Fe^{2+} 再生, 维持其催化活性。且 FSD/PAA 体系可在不同水质和生活污水中高效降解多种污染物, 具有性能优良和适用性广的优点。

关键词: 活性污泥; 方钠石; 类 Fenton 降解; 过氧乙酸; 亚甲基蓝

中图分类号: X705 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)10-1135-08

Activated Sludge Incineration Ash Derived Fenton-like Catalyst: Preparation and Degradation Performance on Methylene Blue

CAI Mengyu, LI-YANG Hongmiao, YANG Caiyun, ZHOU Yuting, WU Hao

(Hebei Key Laboratory of Heavy Metal Deep-Remediation in Water and Resource Reuse, School of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: Fe@zeolite materials are widely applied in the production of $\cdot\text{OH}$ by catalyzing Fenton-like reactions for degradation of recalcitrant organic pollutants due to their comprehensive sources, simple preparation and low environmental impact. However, the high cost of Fe@zeolite synthesis and the lack of Fe^{2+} regeneration strategy are serious issues that limit the application of Fe@zeolite as a Fenton-like catalyst in industrial-scale systems. In this study, the ash generated from activated sludge incineration treatment was utilized as raw material to selective recover Si, Al and Fe, preparing Fe^{2+} -sodalite (FSD) material. Consequently, it was used as a Fenton-like catalyst to activate

收稿日期: 2023-12-18; 收到修改稿日期: 2024-05-06; 网络出版日期: 2024-05-16

基金项目: 河北省自然科学基金(B2024203014); 河北省引进留学人员资助项目(C20230326); 河北省中央引导地方科技发展资金(236Z3604G); 秦皇岛市科学技术研究与发展计划(202101A268); 燕山大学基础研究与创新培育项目(2021LGQN018)

Hebei Natural Science Foundation (B2024203014); Hebei Province Foundation of Returned Talent (C20230326); Central Guidance on Local Science and Technology Development Fund of Hebei Province (236Z3604G); Science and Technology Research and Development Plan of Qinhuangdao (202101A268); Cultivation Project for Basic Research and Innovation of Yanshan University (2021LGQN018)

作者简介: 蔡梦宇(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: c18503338109@163.com

CAI Mengyu (1998-), male, Master candidate. E-mail: c18503338109@163.com

通信作者: 吴昊, 讲师. E-mail: hwwu@ysu.edu.cn

WU Hao, lecturer. E-mail: hwwu@ysu.edu.cn

peroxyacetic acid (PAA) for the degradation of methylene blue (MB) in wastewater. Results indicated that FSD was capable of effectively catalyzing PAA to generate various active oxygen species such as $\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ and $\text{R-O}\cdot$ in a wide pH range, thereby degrading MB through hydroxylation and sulfonation pathways. MB can be completely removed during 20 min under optimized conditions of 0.3 mmol/L PAA and 0.3 g/L FSD prepared with 0.5 mol/L Fe^{2+} . In addition, the reductive S species in FSD can maintain its catalytical activity by enhancing Fe^{2+} regeneration, and the FSD/PAA system has been proven to be effective in the degradation of various organic pollutants under practical and complex environmental conditions.

Key words: activated sludge; sodalite; Fenton-like degradation; peroxyacetic acid; methylene blue

通过 Fenton 反应制备具有强氧化能力的活性氧物种(ROS)已经被广泛用于高效处理污水中有机污染物^[1]。然而,传统均相 Fenton 法在产生 ROS 时需利用 Fe^{2+} 催化剂。因此,反应仅能在酸性条件下进行,并且存在易产生铁泥,催化剂难以再生利用等缺点^[2-3]。近年来,以非溶解性的固体材料进行表面催化,构建非均相 Fenton 体系,可有效克服传统 Fenton 法的局限性。将 Fe^{2+} 附着至沸石表面而制备的载铁沸石材料,是催化 Fenton 反应的代表性非均相催化剂^[4]。沸石载体丰富的比表面积及孔道结构可富集 Fe^{2+} 并使其均匀分散,从而提高 Fe^{2+} 的抗腐蚀性并限制 Fe^{2+} 溶出,拓展其可适用的 pH 范围,减少铁泥的产生^[5]。目前,通过调节原料中的硅铝比例,可合成约 248 种沸石材料^[6]。其中,方钠石(Sodalite, SD)晶体拥有丰富的微观尺度孔隙和空腔,表现出极高的热力学稳定性,是制备载铁非均相催化剂的理想载体^[7]。鉴于 SD 的独特优点,制备 Fe^{2+} -SD(FSD)材料催化非均相 Fenton 反应、深度降解有机污染物,具有重要的理论与实践价值。

剩余污泥是污水处理厂的典型副产物,主要由微生物残体、含铁的化学絮凝物及泥沙等成分组成^[8]。据报道 2020 年我国污水处理厂的污泥产生总量可达 3990 万吨^[9]。由于污泥产量巨大,且含有大量的病原体、寄生虫及易分解有机质,能否妥善处置污泥对生态安全与人类健康至关重要^[10]。现阶段,焚烧法是污泥减量及稳定化的主流方式之一。然而,10%~30%的无机组分仍以灰分(Sludge Incineration Ash, SIA)的形式残留^[11-12]。进一步开发 SIA 的资源化处理方式对促进循环经济,实现“零废城市”意义重大。因此,从 SIA 富含硅、铝、铁、硫等元素的成分特点入手^[13],选择性地元素回收合成 FSD,并将其应用于催化非均相类 Fenton 反应降解有机污染物,对固体废弃物资源化利用及载铁沸石催化剂开发均具有重要的科学与现实意义。

基于此,本研究利用 SIA 为原料合成了 FSD 催化剂,并将其用于催化非均相类 Fenton 反应,降解

以亚甲基蓝(MB)为代表的多种有机污染物。研究重点包括制备与表征基于 SIA 的 FSD 催化剂,优化 FSD/过氧乙酸(PAA)类 Fenton 体系,探究其对有机污染物的降解性能,揭示 FSD/PAA 催化原理与 MB 降解途径。本研究可降低高性能类 Fenton 催化剂的成本,为 SIA 的资源化处理提供新途径。

1 实验方法

1.1 SD 的制备

材料制备使用的 SIA 来自秦皇岛市污水处理厂剩余污泥焚烧处理产生的灰分。1 g SIA 含硅 0.22 g, 铝 0.07 g, 铁 0.37 g 及硫 0.08 g(X 射线荧光分析,元素以氧化物形式定量)。称取 15 g SIA 与 15 g NaOH,在坩埚中均匀混合,然后置于 550 °C 马弗炉中煅烧熔融。冷却后,将熔融混合物溶解于 100 mL 2 mol/L 的 NaOH 溶液中,室温搅拌 3 h,过滤后获得的滤液为沸石合成晶化母液,铁氧化物存在于不溶的固体中。将滤液置于 90 °C 恒温烘箱中水热结晶 12 h。过滤回收晶化产物,多次水洗后置于 60 °C 烘箱干燥过夜,得到 SD。

1.2 FSD 的制备

将过滤收集到的不溶固体溶解于少量 1 mol/L 的 HCl 溶液中,过滤降解剩余不溶物。向溶液中加入 1 mol/L 的盐酸羟胺溶液,还原 Fe^{3+} 至 Fe^{2+} 。将获得的 Fe^{2+} 溶液分别稀释至 0.1、0.3、0.5 和 0.7 mol/L,浸渍 SD 12 h。随后,回收溶液中的固体,并冷冻干燥,获得 FSD 材料。

称取 14.21 g Na_2SiO_3 、4.91 g Na_2AlO_3 、15 g NaOH,溶于 100 mL 2 mol/L 的 NaOH 溶液中,室温搅拌 3 h,置于 90 °C 恒温烘箱中水热结晶 12 h。过滤回收晶化产物,多次水洗后置于 60 °C 烘箱干燥过夜,得到基于试剂的 SD(RSD)。利用 FeCl_2 试剂分别配制 0.1、0.3、0.5 和 0.7 mol/L 的 Fe^{2+} 溶液,浸渍 RSD 12 h。随后,回收溶液中的固体,并冷冻干

燥, 得到基于试剂的 Fe^{2+} -RSD(RFSD)作为对照。

1.3 FSD 催化降解性能与干扰因素识别

5 个 100 mL 烧杯中各加入 50 mL 40 mg/L 的 MB 溶液, 再分别加入 0.015 mmol PAA、0.015 g FSD、0.015 g RFSD、0.015 g FSD 和 0.015 mmol PAA、0.015 g RFSD 和 0.015 mmol PAA, 探讨不同体系对降解 MB 的影响。利用 0.1 mol/L HCl/NaOH 溶液调节 50 mL 40 mg/L MB 溶液 pH(pH 为 3、5、7、9), 然后加入预定量的 PAA(0.005、0.015、0.025、0.05、0.1 mmol)与 FSD(0.005、0.015、0.025、0.035、0.05 g), 随后在每个采样时间点, 收集 0.5 mL 溶液, 使用 0.5 mL 甲醇(MeOH)终止反应, 探究 FSD/PAA 体系对 MB 的降解效果与最优条件。

在优化的 FSD/PAA 体系中分别加入 0.005、0.025、0.05、0.5 mmol 的 NaNO_3 、 Na_2SO_4 或 Na_2CO_3 , 探究这三种水中常见阴离子对体系降解 40 mg/L MB 的影响。通过向体系加入 0.05、0.5、2.5 及 5 mg 的腐植酸(分析纯), 探究水中共存有机质对体系性能的影响。分别使用取自燕山大学实验室的自来水(TW)与雁鸣湖的湖水(LW)代替去离子水(DW), 探究体系在真实水质中的应用潜力。利用取自秦皇岛市第三污水处理厂的生活污水测试 FSD/PAA 体系对 40 mg/L MB 的降解效果; 采用磺胺甲(SMX)、氯霉素(GM)、甲硝唑(MDZ)、环丙沙星(CIP)、四环素(TC)和染料罗丹明 B(RHB)为底物, 探究优化的 FSD/PAA 体系在降解多种污染物中的表现; 每个实验重复三次, 保证结果的准确性。

1.4 ROS 识别

向优化的 FSD/PAA 体系中分别加入 5 mmol MeOH、叔丁醇(TBA)和组氨酸(L-His)等淬灭剂, 探究淬灭剂加入前后体系降解 40 mg/L MB 的性能差别, 识别 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 R-O \cdot 等 ROS 对 MB 降解的贡献。

1.5 分析与表征方法

通过 X 射线衍射光谱(XRD, D-max-2500/PC, 日本)及扫描电子显微镜(SEM, Supra55 Sapphire, 德国)表征 SD 与 FSD 的晶体结构及表面形貌。采用 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Esca lab 250xi, 美国)检测催化反应前后 FSD 与 RFSD 中关键元素的价态变化。

FSD 合成中 Fe^{2+} 离子的浓度采用邻菲罗啉分光光度法测定。水样经 0.22 μm 滤膜过滤后, 通过装配 Waters BEH C_{18} 色谱柱的高效液相色谱-质谱联用仪(HPLC-MS, Agilent-6400, 美国)识别并定量样品中 MB 及其中间产物, 以及 SMX、GM、MDZ、CIP、TC 和 RHB。通过总有机碳分析仪(TOC-V,

Shimadzu, 日本)测试 FSD/PAA 体系对污水及不同水质中目标污染物的降解性能。采用体系在降解过程中污染物的浓度变化(C_t/C_0)表征类 Fenton 催化体系的性能, C_0 代表污染物的初始质量浓度(mg/L), C_t 代表 t 时刻剩余污染物的质量浓度(mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

为分析 SD、FSD 和 RFSD 的晶体结构, 对样品进行了 XRD 表征(图 1)。SD 的 XRD 谱图中, $2\theta=13.9^\circ$ 、 24.2° 、 31.4° 、 34.6° 、 37.4° 、 40.0° 、 52.3° 、 56.5° 、 58.5° 、 62.4° 、 64.4° 、 69.9° 、 75.3° 和 77.9° 分别对应方钠石的(110)、(211)、(310)、(222)、(321)、(400)、(431)、(521)、(440)、(442)、(532)、(622)、(550)和(642)晶面, 与标准方钠石晶体结构(PDF#82-0517)基本一致, 证实了利用 SIA 合成 SD 的可行性。SD 与 RSD 负载 Fe^{2+} 后, 制备得到的 FSD 和 RFSD 的方钠石的特征衍射峰减弱或消失。FSD 剩余特征峰分别对应方钠石的(110)、(211)、(222)、(400)、(431)和(440)晶面; RFSD 剩余特征峰分别对应方钠石的(110)、(211)、(222)和(400)晶面, 证明 Fe^{2+} 成功负载至 SD 材料表面。

图 2 显示了负载 Fe^{2+} 前后 SD 材料的表面形貌。如图 2(a, b)所示, 浸渍 Fe^{2+} 溶液前 SD 为球形的方钠石形貌。浸渍 Fe^{2+} 溶液后(图 2(c, d)), FSD 的表面发生明显变化, 被层状颗粒所覆盖, 进一步说明了 Fe^{2+} 成功负载在 SD 材料表面。

2.2 FSD/PAA 体系对 MB 的降解性能与影响因素

2.2.1 不同体系对 MB 降解的影响

本研究探讨了 PAA、RFSD、FSD、RFSD/PAA、FSD/PAA 体系在 20 min 内对 MB 的降解性能, 结果

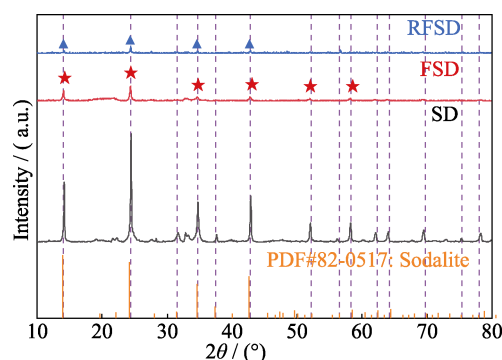


图 1 SD、FSD 和 RFSD 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of SD, FSD and RFSD

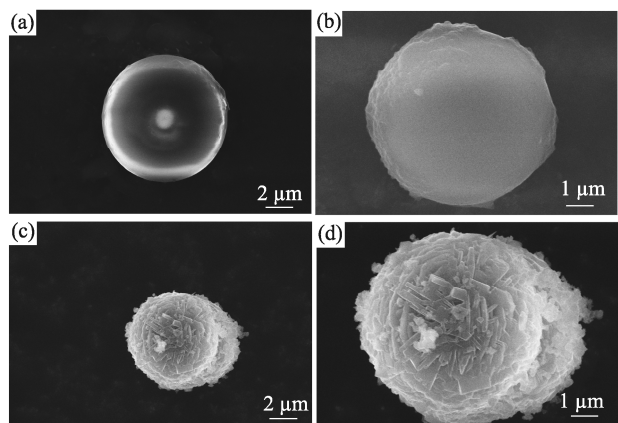


图 2 Fe^{2+} 负载前后 (a, b) SD 与 (c, d) FSD 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of (a, b) SD and (c, d) FSD before and after loading Fe^{2+}

见图 3。尽管 PAA 为强氧化剂, 但其对 MB 的降解率仅为 14.3%。此外, 单独的 RFSD 或 FSD 材料仅吸附去除 10.5% 或 8.1% MB。而利用 RFSD 或 FSD 催化活化 PAA 则可 100% 降解 MB。这说明利用 SIA 制备的 FSD 与基于试剂制备的 RFSD 具有相似的性能, 均可催化活化 PAA 生成 ROS, 促进 MB 高效降解。

2.2.2 FSD/PAA 体系的优化

催化剂表面 Fe^{2+} 的含量对 FSD 催化剂性能有重要影响。图 4(a) 为采用不同浓度 Fe^{2+} 负载液制备的 FSD 为降解催化剂时, MB 浓度随时间的变化曲线。随

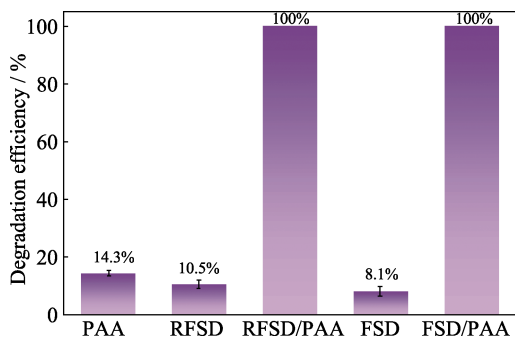


图 3 不同体系对 MB 的降解性能对比
Fig. 3 MB degradation performances in different systems

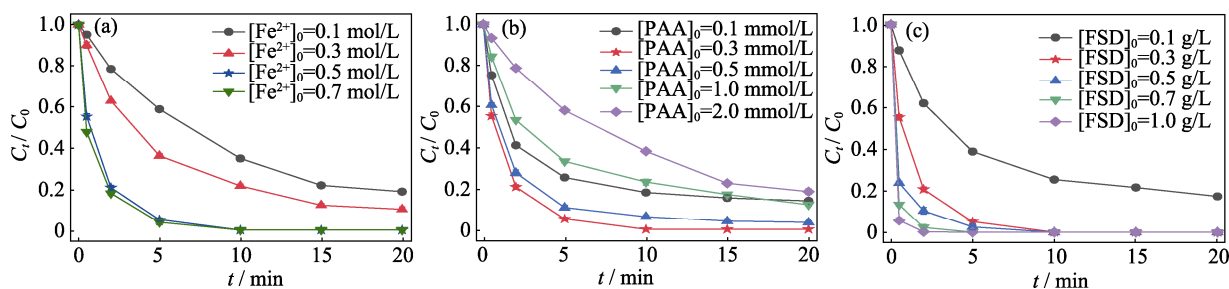


图 4 (a) 催化剂负载液 Fe^{2+} 浓度、(b) 氧化剂用量及 (c) 催化剂用量对 FSD/PAA 体系降解 MB 的影响

Fig. 4 Effects of (a) concentration of Fe^{2+} loading solution, (b) oxidant dosage and (c) catalyst dosage on degradation of MB by FSD/PAA system

着负载液中 Fe^{2+} 浓度增大, FSD 催化剂的类 Fenton 催化性能逐渐提升。当 Fe^{2+} 浓度从 0.1 mol/L 增长到 0.5 mol/L, 20 min 时 MB 的降解率由 81.2% 增长到 100%。继续提高 Fe^{2+} 浓度, MB 的降解率无明显变化, 这表明 SD 表面的可负载位点基本饱和, 进一步提高负载液浓度无法增加 FSD 表面有效负载的 Fe^{2+} 。因此, FSD 制备过程中 Fe^{2+} 负载液的最优浓度为 0.5 mol/L。

氧化剂用量对 MB 的降解有显著影响。图 4(b) 为不同 PAA 用量的条件下, MB 浓度随时间的变化曲线。当 PAA 浓度由 0.1 mmol/L 增长到 0.3 mmol/L, MB 在 20 min 时的降解率从 86.1% 增长到 100%。然而, 进一步提高 PAA 浓度, 无法显著提高 MB 的降解性能与速率。这可能是由于 FSD 可催化的 PAA 受其用量与催化活性位点的限制, 同时, 高浓度的 PAA 会淬灭体系中产生的 ROS^[15]。因此, PAA 浓度为 0.3 mmol/L 是该类 Fenton 催化体系降解 MB 的最优氧化剂浓度。

增大催化剂用量可显著增加反应体系的催化位点, 进而影响其对 PAA 的活化效果。图 4(c) 为不同 FSD 用量的条件下, MB 浓度随时间的变化曲线。当体系 FSD 的用量从 0.1 g/L 增加到 0.3 g/L, MB 在 5 min 时的降解率由 61.2% 提升到 94.9%, 表明生成的 ROS 显著增多。然而, 进一步增加催化剂用量对体系在 20 min 内的催化性能影响有限。因此, 在满足最佳 MB 降解效果的前提下, FSD 的最低用量为 0.3 g/L。此外, FSD/PAA 体系可在 pH 3~9 较宽的范围内高效降解 MB (图 S1)。综上所述, FSD/PAA 体系的最优条件为: 使用 0.5 mol/L Fe^{2+} 负载液制备, FSD 催化剂用量 0.3 g/L, 氧化剂用量 0.3 mmol/L。若无特别指出, 后续实验均在最优条件下进行。

2.3 FSD/PAA 体系对 MB 的降解机理

2.3.1 FSD/PAA 体系的 ROS 识别

本研究通过加入 MeOH、TBA 及 L-His 淬灭产生的 ROS, 以识别其在 FSD/PAA 体系中的存在情

况。其中, TBA 和 *L*-His 分别是 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的淬灭剂, 而 MeOH 可以同时淬灭 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{R-O}\cdot$ 等多种 ROS^[16]。如图 5 所示, 加入 TBA 后, MB 降解率从 100% 降到 29.0%, 这表明 $\cdot\text{OH}$ 在 MB 降解过程中发挥着重要作用。加入 *L*-His 后, MB 降解率仅下降 1.9%, 这表明体系中存在 $^1\text{O}_2$, 但其对 MB 的降解贡献有限。加入 MeOH 后, MB 降解率降至 8.1%, 与 FSD 吸附降解 MB 的效果基本一致, 说明 FSD/PAA 体系中也存在 $\text{R-O}\cdot$ 。因此, 活性物种淬灭实验证明 FSD/PAA 体系中存在 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{R-O}\cdot$ 和 $^1\text{O}_2$, 其中 $\cdot\text{OH}$ 是最主要的活性物种, 对 MB 降解率的贡献占 ~71%。该结果与已报道的硫铁基金属活化 PAA 体系的研究结果一致^[17]。相较于 $\text{R-O}\cdot$ 和 $^1\text{O}_2$, $\cdot\text{OH}$ 表现出更高的氧化能力($E_0=2.80\text{ V}$), 可高效降解或直接矿化多种污染物, 避免了 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{R-O}\cdot$ 在降解过程中产生复杂的中间产物, 对环境造成的二次污染。因此, FSD/PAA 体系产生以 $\cdot\text{OH}$ 为主的 ROS, 在污染物降解和环境友好等方面具有独特的优势。

2.3.2 FSD 的催化机理

为揭示 FSD 的催化机理, 通过 XPS 分析了催化剂工作前后关键元素的价态变化。如图 6(a, b) 的 XPS 总谱图所示, FSD 和 RESD 中均存在 C、O、Fe 元素。图 6(c, d) 为 FSD 和 RESD 催化反应前后的 Fe2p XPS 谱图。其中, 713.2、727.4、710.9 和 724.6 eV 处的结合能峰分别归属于 $\text{Fe}^{3+}2\text{p}_{1/2}$ 、 $\text{Fe}^{3+}2\text{p}_{3/2}$ 、

$\text{Fe}^{2+}2\text{p}_{1/2}$ 和 $\text{Fe}^{2+}2\text{p}_{3/2}$ 。催化反应后, FSD 中 $\text{Fe}^{2+}2\text{p}_{1/2}$ 与 $\text{Fe}^{2+}2\text{p}_{3/2}$ 的峰面积占比分别由 23.3% 与 47.6% 降至 19.9% 与 33.8%, 而 $\text{Fe}^{3+}2\text{p}_{1/2}$ 与 $\text{Fe}^{3+}2\text{p}_{3/2}$ 的峰面积占比则分别由 12.9% 与 16.2% 上升到 13.5% 与 32.8%(图 6(c))。在 RFSD 中, Fe^{2+} 的消耗与 Fe^{3+} 的生成则更为明显, Fe^{2+} 峰面积占比从 54.4% 下降到 35.1%, Fe^{3+} 从 45.6% 上升到 64.9%(图 6(d))。

相较于 RFSD, FSD 中还检测到了 S2p 结合能峰 (154 eV), 说明基于 SIA 的 FSD 中除 Si、Al 及 Fe 等元素外, 还含有还原性 S 物种。催化反应后, FSD 中 S 的信号强度显著下降。这些结果表明, ROS 的生成会消耗催化剂中的 Fe^{2+} , 而还原性 S 物种有助于 Fe^{2+} 的再生。此外, FSD 中 S 物种可能会消耗

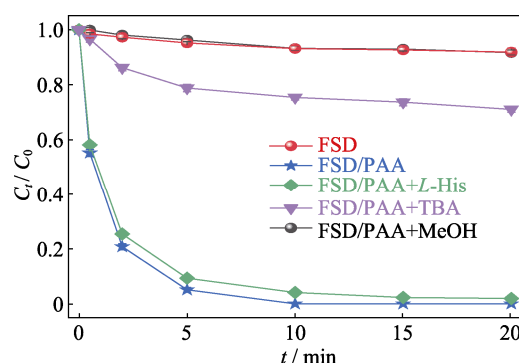


图 5 不同淬灭剂对优化 FSD/PAA 体系降解 MB 的影响
Fig. 5 Effect of different quenchers on degradation of MB by the optimized FSD/PAA system

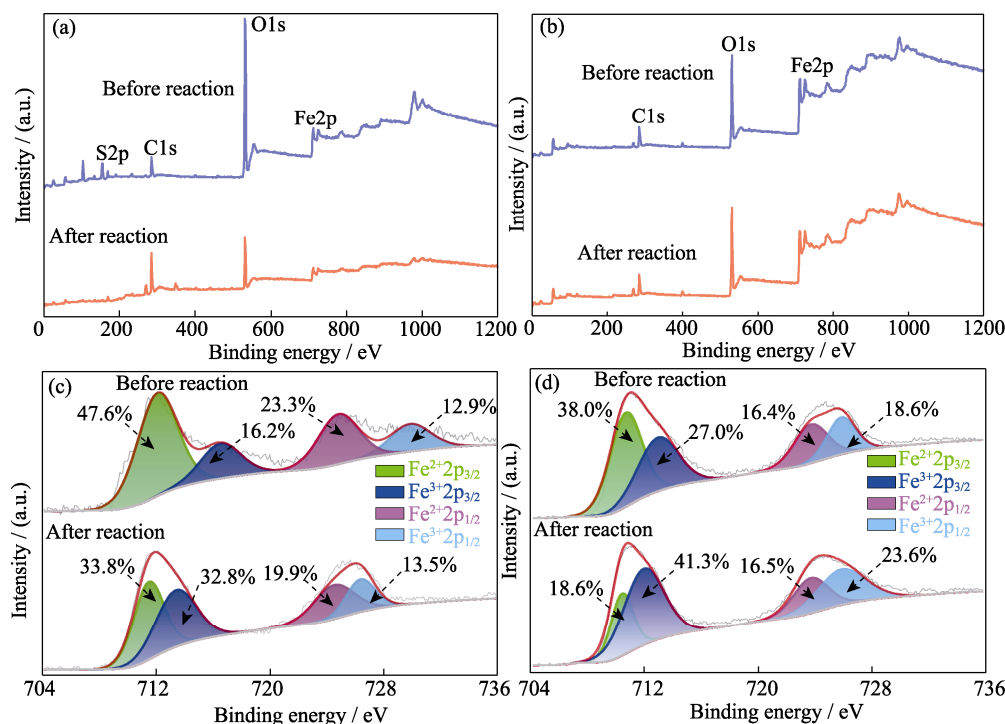


图 6 催化反应前后(a, c)FSD 与(b, d)RFSD 的(a, b)XPS 总谱图和(c, d) Fe2p XPS 谱图
Fig. 6 (a, b) Total and (c, d) Fe2p XPS spectra of (a, c) FSD and (b, d) RFSD before and after catalytic reaction

$R-O\cdot$ 和 1O_2 , 导致 $\cdot OH$ 成为降解污染物的主要自由基^[18]。总之, FSD 中源于 SIA 的含 S 组分有助于 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转化, 从而延长 FSD 催化剂的寿命。

2.3.3 MB 降解路径分析

通过 HPLC-MS 分析 FSD/PAA 体系的降解中间产物, 得到两种可能的 MB 降解途径(图 7): (1) 羟基化途径; (2) 亚砷化途径^[19-21]。羟基化途径是 MB 的芳环受 $\cdot OH$ 攻击, 形成羟基化合物($m/z=300$), 随后羟基化的 MB 被破坏, 形成对苯二胺、对氨基邻苯二酚和邻氨基苯磺酸等化合物的衍生物, 进而被 ROS 降解为小分子物质。亚砷化途径是 MB 与催化剂表面相互作用, 形成亚砷化合物($m/z=303$), 亚砷官能团受 ROS 攻击, 分裂成苯磺酸与邻苯二酚衍生物等, 最后进一步矿化为 CO_2 、 H_2O 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- ^[22-23]。

2.4 FSD/PAA 体系的实际应用潜力评估

2.4.1 共存离子与环境条件对 FSD/PAA 体系的影响

水中的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 等阴离子及以腐植酸(HA)为代表的有机质可能会与 MB 竞争 ROS, 从而影响体系对 MB 的降解效果。本研究模拟了不同含量 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、HA 的使用环境, 探讨了其对 FSD/PAA 体系催化降解性能的影响(图 8(a-d))。结果表明: NO_3^- 与 SO_4^{2-} 对 MB 降解性能的影响较小, 而 CO_3^{2-} 与 HA 则对 MB 降解产生了较强的抑制作用。当

CO_3^{2-} 浓度提高到 0.5 mmol/L 时, MB 降解率从 100% 降至 14.9%, 继续升高到 10 mmol/L 时, MB 降解率仅有 4.3%, 这是因为 CO_3^{2-} 及 HCO_3^- 对 $\cdot OH$ 具有强烈的淬灭作用 ($k_{\cdot OH/CO_3^{2-}}=8.5\times 10^6$ L/(mol·s), $k_{\cdot OH/HCO_3^-}=3.9\times 10^8$ L/(mol·s))^[14]。HA 对 $\cdot OH$ 和 $R-O\cdot$ 同样具有显著的淬灭作用 ($k_{\cdot OH/HA}=2.5\times 10^4$ L/(mol·s), $k_{R-O\cdot/HA}=5.8\times 10^4$ L/(mol·s)), 且可与 FSD 表面的活性位点络合, 显著减少催化 PAA 的作用位点^[15]。因此, 当 HA 质量浓度提高到 50 mg/L 时, MB 降解率降至 40.4%, 继续升高到 100 mg/L 时, MB 降解率仅有 17.0%。

为了研究优化后 FSD/PAA 体系在实际环境条件下的应用潜力, 本研究在自来水(TW)和湖水(LW)中进行了 MB 降解实验(图 8(e))。结果表明, 优化后 FSD/PAA 体系在 TW 中的 MB 降解率与在去离子水(DW)中相似。即便在 LW 中, 优化后 FSD/PAA 体系对 MB 的降解率仍达到 89.9%。此外, 优化后 FSD/PAA 体系在 TW 和 LW 中对 MB 的总有机碳(TOC)降解量分别达到了 12.5 和 19.8 mg/L。这些结果表明, 优化后 FSD/PAA 体系在降解 MB 时, 受环境水质影响较小。且除 MB 外, 体系也可降解环境中其他有机污染物。当采用 FSD/PAA 体系处理从污水处理厂采集的生活污水 60 min 时(图 8(f)), 有 102.4 mg/L TOC 被矿化, 降解率达到 54.4%。FSD/PAA 体系在多种水质条件下均可正常工作, 证

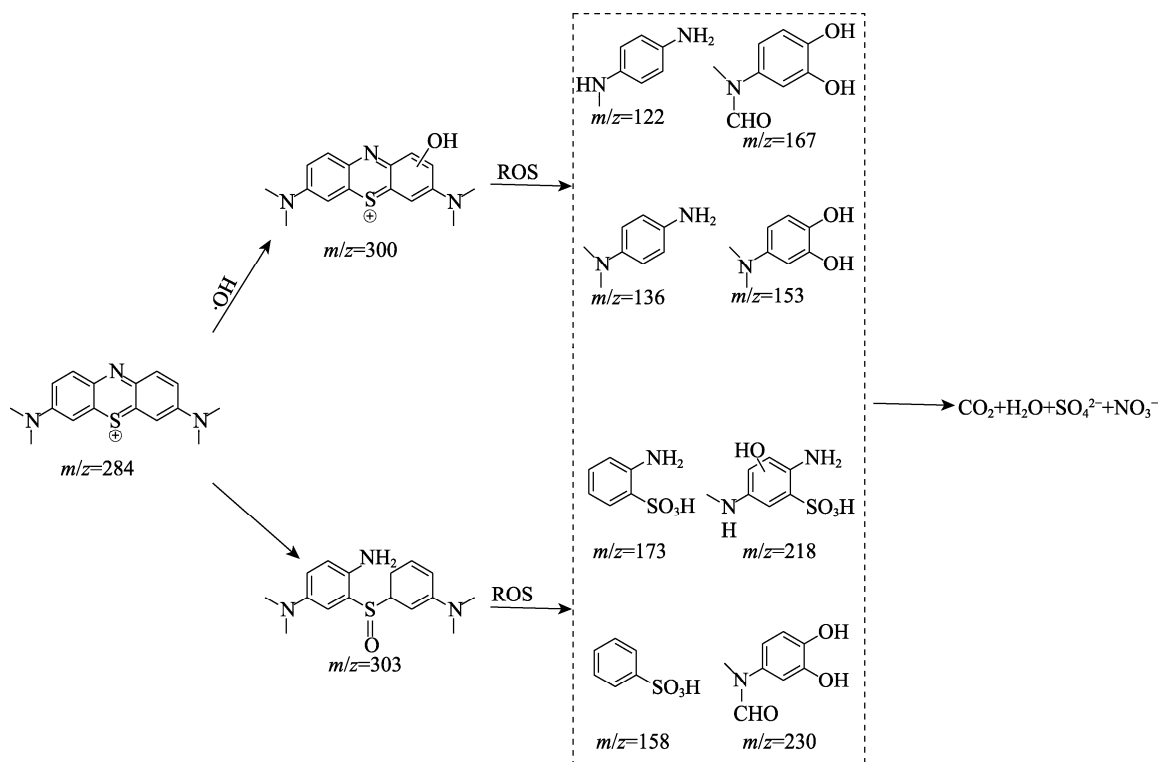


图 7 MB 在 FSD/PAA 体系中的降解路径及中间产物

Fig. 7 Degradation pathways and intermediates of MB in the FSD/PAA system

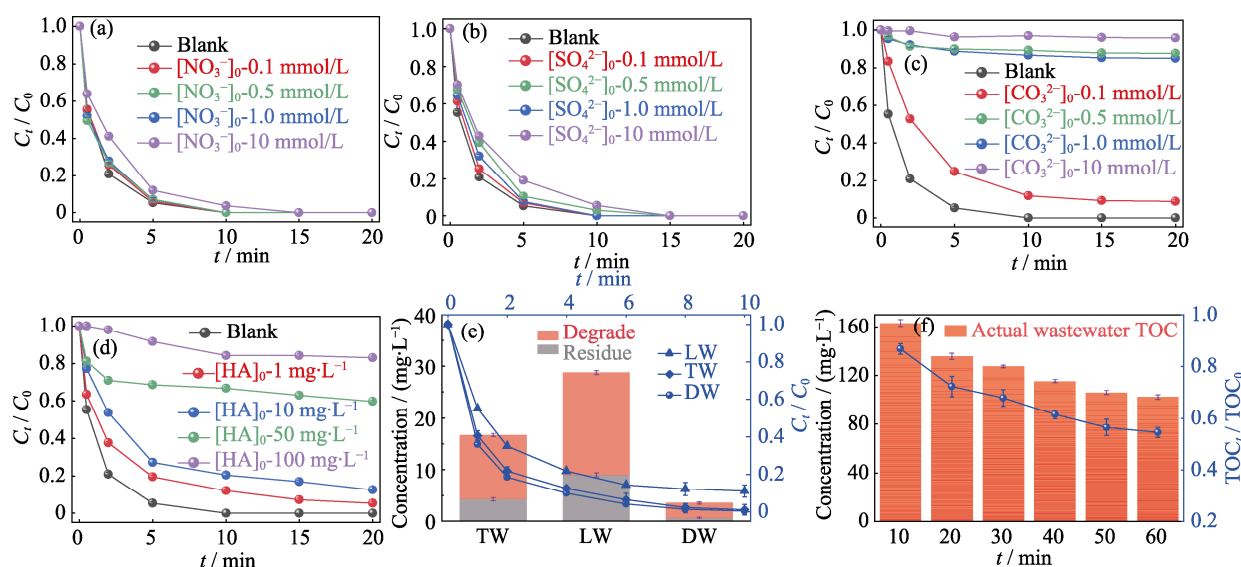


图 8 水中共存物种、水质条件对最优 FSD/PAA 体系降解 MB 的影响

Fig. 8 Effects of co-existed substrates and water conditions on the degradation of MB by the optimized FSD/PAA system (a-d) Effects of (a) NO₃⁻, (b) SO₄²⁻, (c) CO₃²⁻, and (d) HA on MB degradation by the optimized FSD/PAA system; (e) Effect of deionized water (DW), tap water (TW) and lake water (LW) on the degradation performance of MB by the optimized FSD/PAA system; (f) Performance of the optimized FSD/PAA system in actual wastewater; Colorful figures are available on website

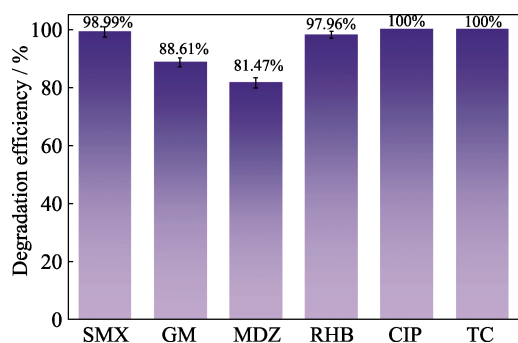


图 9 FSD/PAA 体系在 20 min 内对不同污染物的降解效果
Fig. 9 Degradation performance of different pollutants by FSD/PAA system during 20 min

明本研究开发的类 Fenton 催化体系具有较普遍的适用性^[24-25]。

2.4.2 FSD/PAA 体系对不同污染物的降解性能

为探究 FSD/PAA 体系在有机污染物降解方面的广泛适用性, 本研究选取了 6 种典型的有机污染物, 进一步测试 FSD/PAA 体系的降解性能, 包括 SMX、GM、MDZ、CIP、TC 等抗生素和染料 RHB。结果表明: FSD/PAA 体系在 20 min 内对上述 6 种有机污染物的降解率均大于 80.00%。其中 CIP、TC、SMX 及 RHB 的降解率接近 100%(图 9)。这说明 FSD/PAA 体系产生的以·OH 为主的 ROS 对底物的结构选择性较小, 可高效降解多种污染物^[26]。

3 结论

本研究以 SIA 为原料制备了一种可用于类

Fenton 催化作用的 FSD 催化剂, 该材料可有效催化 PAA, 高效降解以 MB 为代表的多种污染物。最优的 FSD/PAA 体系为: 基于 0.5 mol/L Fe²⁺负载液制备 FSD, FSD 用量为 0.3 g/L, PAA 浓度为 0.3 mmol/L。优化后的体系可以在 20 min 内有效降解 MB 等多种有机污染物。机理研究表明 FSD/PAA 体系可以生成·OH、R-O·和 ¹O₂ 等多种 ROS, 其中·OH 在污染物降解中占主导作用, MB 降解途径可能有羟基化和亚砷化两种。此外, FSD 中的含硫组分可有效促进 Fe²⁺再生, 从而提高 FSD 催化性能, 延长使用寿命。

FSD/PAA 体系对多种有机污染物均具有较好的降解效果, 可应用于自来水、湖水和污水环境, 有较强的实际应用潜能。本研究为 SIA 的资源化处理及非均相类 Fenton 催化剂的开发提供了理论与实践依据, 制备的 FSD 材料有望应用于深度修复有机污水。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230580> 查看。

参考文献:

- [1] XIANG Y, YANG K, ZHAI Z, *et al.* Molybdenum co-catalytic promotion for Fe³⁺/peroxydisulfate process: performance, mechanism, and immobilization. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **438**: 135656.
- [2] LI L, YIN Z, CHENG M, *et al.* Insights into reactive species generation and organics selective degradation in Fe-based heterogeneous Fenton-like systems: a critical review. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **454**: 140126.

- [3] LIU L, YU R H, ZHAO S X, *et al.* Heterogeneous Fenton system driven by iron-loaded sludge biochar for sulfamethoxazole-containing wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 2023, **335**: 117576.
- [4] YANG C Y, WU H, CAI M, *et al.* Valorization of biomass-derived polymers to functional biochar materials for supercapacitor applications via pyrolysis: advances and perspectives. *Polymers*, 2023, **15**: 2741.
- [5] WANG J, TANG J. Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: preparation, characterization and modification. *Chemosphere*, 2021, **276**: 130177.
- [6] AROCKIARAJ M, CLEMENT J, *et al.* Quantitative structural descriptors of sodalite materials. *Journal of Molecular Structure*, 2021, **1223**: 128766.
- [7] ZHAO D, ARMUTLULU A, CHEN Y, *et al.* Highly efficient removal of Cu(II) using mesoporous sodalite zeolite produced from industrial waste lithium-silicon-fume via reactive oxidation species route. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **319**: 128682.
- [8] SCHNELL M, HORST T, QUICKER P. Thermal treatment of sewage sludge in Germany: a review. *Journal of Environmental Management*, 2020, **263**: 110367.
- [9] ZHAO S, YAN K, WANG Z, *et al.* Does anaerobic digestion improve environmental and economic benefits of sludge incineration in China? Insight from life-cycle perspective. *Resources, Conservation & Recycling*, 2023, **188**: 106688.
- [10] 蔡梦宇, 杨彩云, 吴昊, 等. 厌氧消化沼渣的生物电化学深度稳定化及能源回收. 燕山大学学报, 2023, **47**(6): 519.
- [11] GUO X L, YUAN S T, XU Y, *et al.* Effects of phosphorus and iron on the composition and property of Portland cement clinker utilized incinerated sewage sludge ash. *Construction and Building Materials*, 2022, **341**: 127754.
- [12] BUTA M, HUBENY J, ZIELINSKI W, *et al.* Sewage sludge in agriculture—the effects of selected chemical pollutants and emerging genetic resistance determinants on the quality of soil and crops—a review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, **214**: 112070.
- [13] LIU Z Z, MAYER B, VENKITRISHWARAN K, *et al.* The state of technologies and research for energy recovery from municipal wastewater sludge and biosolids. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2020, **14**: 31.
- [14] LIU Y, HE X, DUAN X, *et al.* Photochemical degradation of oxytetracycline: influence of pH and role of carbonate radical. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **276**(15): 113.
- [15] KIM J, ZHANG T Q, LIU W, *et al.* Advanced oxidation process with peracetic acid and Fe(II) for contaminant degradation. *Environmental Science and Technology*, 2019, **53**(22): 13312.
- [16] WANG L, YAN T, TANG R, *et al.* Motivation of reactive oxidation species in peracetic acid by adding nanoscale zero-valent iron to synergic removal of spiramycin under ultraviolet irradiation: mechanism and N-nitrosodimethylamine formation potential assessment. *Water Research*, 2021, **205**: 117684.
- [17] CHEN S, CAI M, LIU Y, *et al.* Effects of water matrices on the degradation of naproxen by reactive radicals in the UV/peracetic acid process. *Water Research*, 2019, **150**(1): 153.
- [18] XIANG Y, YUAN D, ZHU E, *et al.* Efficacious reduction of ferric ions by molybdenum carbide in the peroxydisulfate Fenton-like reaction for dexamethasone degradation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **3**(3): 857.
- [19] AO X, ELORANTA J, HUANG C, *et al.* Peracetic acid-based advanced oxidation processes for decontamination and disinfection of water: a review. *Water Research*, 2021, **188**: 116479.
- [20] WOLSKI L, ZIOLEK M. Insight into pathways of methylene blue degradation with H₂O₂ over mono and bimetallic Nb, Zn oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **224**: 634.
- [21] MONDAL S, REYES M E D A, PAL U. Plasmon induced enhanced photocatalytic activity of gold loaded hydroxyapatite nanoparticles for methylene blue degradation under visible light. *RSC Advances*, 2017, **7**: 8633.
- [22] XIA S, ZHANG L, PAN G, *et al.* Photocatalytic degradation of methylene blue with a nanocomposite system: synthesis, photocatalysis and degradation pathways. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**: 5345.
- [23] LIU Y, JIN W, ZHAO Y, *et al.* Enhanced catalytic degradation of methylene blue by α -Fe₂O₃/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **206**: 642.
- [24] WANG S, WANG H, LIU Y, *et al.* Effective degradation of sulfamethoxazole with Fe²⁺-zeolite/peracetic acid. *Separation and Purification Technology*, 2020, **233**: 115973.
- [25] WANG J, WANG Z, CHENG Y, *et al.* Molybdenum disulfide (MoS₂): a novel activator of peracetic acid for the degradation of sulfonamide antibiotics. *Water Research*, 2021, **201**: 117291.
- [26] WANG J, XIONG B, LEI M, *et al.* Applying a novel advanced oxidation process of activated peracetic acid by CoFe₂O₄ to efficiently degrade sulfamethoxazole. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **280**: 119422.

补充材料:

基于活性污泥焚烧灰的类 Fenton 催化剂的制备及其对亚甲基蓝的降解性能

蔡梦宇, 李杨虹淼, 杨彩云, 周雨婷, 吴 昊

(燕山大学 环境与化学工程学院 河北省水体重金属深度修复与资源利用重点实验室, 秦皇岛 066004)

1 实验方法

1.1 实验原料

氢氧化钠(NaOH, 分析纯, 科密欧化学试剂), 盐酸(HCl, 分析纯, 阿拉丁化学试剂), 硅酸钠(Na₂SiO₃, 分析纯, 科密欧化学试剂), 铝酸钠(Na₂AlO₃, 99%, 麦克林化学试剂), 氯化亚铁(FeCl₂, 99.5%, 麦克林化学试剂), 甲醇(MeOH, 99.5%, 麦克林化学试剂), 叔丁醇(TBA, 99%, 麦克林化学试剂), 组氨酸(L-His, 99%, 麦克林化学试剂), 硝酸钠(NaNO₃, 分析纯, 科密欧化学试剂), 硫酸钠(Na₂SO₄, 分析纯, 毕得医药化学试剂), 碳酸钠(Na₂CO₃, 分析纯, 毕得医药化学试剂), 腐植酸(HA, 90%, 麦克林化学试剂), 磺胺甲(SMX, 分析纯, 迈瑞尔化学试剂), 氯霉素(GM, 98%, 迈瑞尔化学试剂), 甲硝唑(MDZ, 99%, 毕得医药化学试剂), 环丙沙星(CIP, 99%, 迈瑞尔化学试剂), 四环素(TC, 分析纯, 麦克林化学试剂), 罗丹明 B(RHB, 99%, 麦克林化学试剂), 邻菲罗啉-水合物(C₁₂H₈N₂·H₂O, 99%, 科密欧化学试剂)等化学品在实验中使用。去离子水采用型号为 Milli-Q 超纯水制水机制得。自来水(TW)取自燕山大学实验室, 湖水(LW)取自燕

山大学雁鸣湖, 生活污水取自秦皇岛市第三污水处理厂, 水质条件如表 S1 所示。

1.2 分析方法

采用邻菲罗啉分光光度法测定 Fe²⁺离子。将 1.0 mL 待测水样和 1.0 mL 的 1 mg/mL 的邻菲罗啉-水合物溶液混合, 显色 15 min。随后, 使用紫外-可见分光光度计于波长 510 nm 处测量 Fe²⁺的吸光度。每个采样时间点收集 1 mL 的待测水样, 经 0.22 μm 水系滤膜过滤后, 使用总有机碳分析仪测定其 TOC 含量。

采用美国安捷伦公司 Aglient-6400 型号配备高质量色谱柱和紫外可见检测器的高效液相色谱法测定 SMX、DXM、NB、BA、PMSO、PMSO₂、CPL、MTZ、RHB、CIP、TC 和 MB 的浓度, 进样量为 5 μL。检测条件如表 S2 所示。SMX 质谱检测条件包括电喷雾离子化和质谱全扫描模式(MS2 扫描)。

表 S1 不同水样水质条件

Table S1 Characterizations of different water samples			
Item	TW	LW	Wastewater
TOC/(mg·L ⁻¹)	16.7	28.8	188.1
F ⁻ /(mg·L ⁻¹)	0.1	0.1	0.2
Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	23.2	24.3	51.1
K ⁺ /(mg·L ⁻¹)	30.9	35.6	64.4
Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	16.7	21.4	96.5

表 S2 梯度洗脱测量有机污染物的 HPLC 条件

Table S2 HPLC conditions for phase gradient elution measuring concentrations of organic contaminants					
Compound	Column temperature/°C	Flow rate/(mL·min ⁻¹)	Wavelength/nm	Phase mobile phase	Phase elution gradient
MB	40	0.2	254	Ammonium acetate (A)+ acetonitrile (B)	0-1-9-14 min, 10%B-10%B-90%B-90%B
SMX	40	0.3	275	0.1% Formic acid solution (A)+ methanol (B)	0-1-1-3.5-5 min, 20%B-20%B-51.25%B-51.25%B
GM	40	0.3	278	0.1% Formic acid solution (A)+ acetonitrile (B)	0-0.5-1-4-6 min, 5%B-5%B-30%B-30%B
MDZ	40	0.8	318	Ultrapure water (A)+ acetonitrile (B)	0-0.5-3-5 min, 6%B-5%B-20%B-90%B
CIP	40	0.3	278	Ultrapure water (A)+ acetonitrile (B)	0-0.5-3-5 min, 6%B-5%B-20%B-90%B
RHB	40	0.2	554	0.1% Formic acid solution (A)+ acetonitrile (B)	0-5-8 min, 5%B-95%B-95%B
TC	40	0.3	360	Ultrapure water (A)+ acetonitrile (B)	0-0.5-3-5 min, 6%B-5%B-20%B-90%B

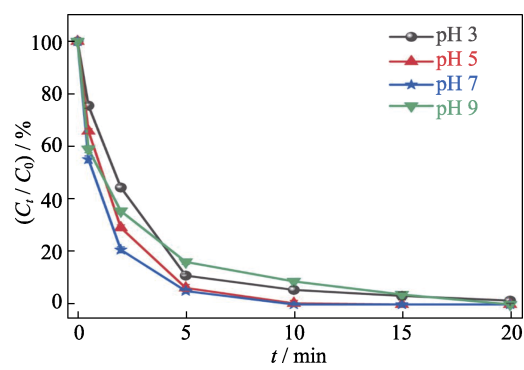


图 S1 pH 对 FSD/PAA 体系降解 MB 的影响

Fig. S1 Effect of pH on the degradation of MB by the FSD/PAA system