

氧化铜/海泡石催化过滤膜的制备及其过硫酸盐活化性能

彭 倩^{1,2}, 邢佳杰^{1,2}, 钟婉菱^{1,2}, 唐学昆³, 刘 琨^{1,2}

(1. 中南大学资源加工与生物工程学院, 长沙 410083; 2. 中南大学矿物材料及其应用湖南省重点实验室, 长沙 410083; 3. 江西理工大学资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000)

摘 要: 为了开发具有高活性、高稳定性和绿色环保的过硫酸盐催化剂, 采用浸渍-过滤成膜-干燥-煅烧的方法制备一种 CuO/海泡石催化过滤膜, 并对其催化过硫酸盐的性能和活化机理进行了探究。通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜等手段详细表征了 CuO/海泡石催化过滤膜的晶体结构、形貌、表面性质等, 明确了制备催化过滤膜的最佳条件(煅烧温度为 400 °C、硝酸铜溶液的浓度为 20 mmol/L)。经过连续催化降解 15 L 的 10 mg/L 的对硝基苯酚(PNP)溶液后, CS-400 催化过滤膜的性能未出现明显下降且结构未被明显腐蚀。最后, 通过自由基淬灭实验证明了羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和单线态氧($^1\text{O}_2$)是此催化反应体系中降解 PNP 的主要活性物质, 并提出了可能的催化机理。

关键词: 氧化铜; 海泡石; 过硫酸盐; 催化过滤膜

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)10-3180-12

网络出版时间: 2024-08-08



基于过硫酸盐的高级氧化技术(SR-AOPs)是一种依靠活化过硫酸盐产生强氧化性的活性物质[硫酸根自由基($\text{SO}_4\cdot^-$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧阴离子自由基($\text{O}_2\cdot^-$)和单线态氧($^1\text{O}_2$)等]进而实现有机物降解的水处理技术^[1]。与芬顿处理技术比较, SR-AOPs 具有更强氧化性($E_0=2.5\sim 3.1\text{ V}$, $t_{1/2}=30\sim 40\text{ }\mu\text{s}$)、高选择性和宽的 pH 值适应范围^[2-3]。鉴于此, SR-AOPs 被认为是一种极具潜力的水处理技术, 受到了广泛的研究与发展。但是, 过硫酸盐自身的氧化性较弱, 未经过活化的过硫酸盐无法实现有机物的降解, 催化剂是 SR-AOPs 是否具有应用价值的关键。因此, 开发高活性、高稳定性和无污染的非均相催化剂是 SR-AOPs 催化剂研究的热点, 取得了有效的进展。但是, 当前报道的催化剂多以粉末为主, 无法满足实际应用中的回收和传质的要求^[4]。

催化过滤膜是一种在多孔的膜载体表面负载微米或者纳米活性组分而兼具催化和过滤的功能膜。SR-AOPs 与膜过滤结合, 不仅为催化剂提供了支撑, 保证了催化剂的回收, 而且将反应限制在孔隙中, 有助于污染物与活性位点之间的紧密接触, 从而实

现过硫酸盐的高效利用^[5-6]。同时, 流体可以将反应物带到催化剂表面, 并不断从反应区除去产物^[7]。Zhou 等^[8]通过在聚偏二氟乙烯膜上组装 CoCuLDH, 制备了 CoCuLDH 复合膜(LDH/PVDF)。CoCuLDH 中的二价钴[Co (II)]和铜[Cu(II)]作为活化过一硫酸盐(PMS)的位点, 通过铜和钴的氧化还原循环, 提高了其处理持久性污染物的能力, 并缓解了膜污染问题。Wang 等^[9]在中空纤维膜上涂覆氧化铜(CuO), 从而制备出具有独特催化过滤的膜材料(CuO@CHFM)。Chen 等^[10]利用氧化锰基催化陶瓷膜(CCM)来激活过一硫酸盐(PMS), 以降解饮用水中包括双酚类似物(BPs)在内的 10 种环境内分泌干扰物。CCM/PMS 体系展现出将高浓度(mg/L)的 EDC 有效地降解至微量水平(ng/L)的潜力。尽管将催化剂固定在膜上可以解决催化剂分离和回收的问题, 但仍然存在制作成本高、制作工艺复杂的挑战。

天然矿物储量巨大, 价格低廉, 利用天然矿物作为高级氧化催化剂具有非常大的潜力。海泡石是一种典型的层状硅酸盐黏土, 属于单斜、假斜方晶系, 其晶体结构主要由上下 2 层连续的硅氧四面体

收稿日期: 2023-12-18。 修订日期: 2024-02-19。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51774330)。

第一作者: 彭 倩(1995—), 男, 博士研究生。

通信作者: 刘 琨(1979—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-12-18. Revised date: 2024-02-19.

First author: PENG Qian (1995—), male, Doctoral candidate.

E-mail: peqan123@csu.edu.cn

Correspondent author: LIU Kun (1979—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: kliu@csu.edu.cn

和中间非连续的镁氧八面体组合而成, 形成层状和链状结构的过渡特征。海泡石在宏观上呈块状形态, 在微观上主要表现为纤维以同向或异向交织成网状结构, 是一种优质的制膜材料^[11]。此外, 海泡石具有优异的热稳定性、强大的吸附能力以及丰富的酸碱位点等特征, 使其在有机物与载体之间具有较高的化学结合力, 可作为催化剂载体使用^[12]。CuO 是一种具有环保特性和天然丰度的过渡金属氧化物, 因其有效、经济、环保等优点成为备受瞩目的 PMS 催化剂之一^[13-14]。然而, 纳米 CuO 颗粒易于团聚, 导致催化活性显著降低。将 CuO 负载于海泡石表面可极大提高其分散性, 并进一步增强其催化活性。利用海泡石矿物纤维对铜离子优异的吸附性能和纤维易形成膜的特点, 开发一种工艺简单、廉价高效的催化膜对推进 SR-AOPs 催化剂的发展是非常有意义的。本课题组报道了在纤蛇纹石上负载 CuO, 成功制备出一种高效的催化过滤膜, 进一步验证了 CuO/海泡石催化过滤膜的可行性^[15]。但是, 在长循环中, 纤蛇纹石结构中镁的大量溶解造成了 CuO/纤蛇纹石膜的催化性能急剧下降。与纤蛇纹石相比, 海泡石具有更好的化学稳定性, 将赋予催化过滤膜更好的重复使用性能。因此, 按照浸渍-过滤成膜-干燥-煅烧的工艺路线成功制备了一种新型的 CuO/海泡石催化过滤膜, 并展现出卓越的 PMS 催化性能。通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等手段对 CuO/海泡石催化过滤膜的晶体结构、形貌和表面性质进行了详细表征。利用膜反应器验证了 CuO/海泡石催化过滤膜在不同反应条件下的催化性能以及连续降解硝基苯酚(PNP)的能力。最后, 通过自由基淬灭实验验证了活性物质种类和作用, 并提出可能存在的催化机理。这种新型催化过滤膜为实现 AOPs 连续降解有机废水提供了新思路 and 典型案例, 并凭借其经济高效且易于操作等优点展示出优异的应用潜力。

1 实验

1.1 催化剂的制备

采用浸渍-过滤成膜-干燥-煅烧的工艺路线制备 CuO/海泡石催化过滤膜。首先, 将 0.1 g 海泡石均匀分散在 20 mL 浓度为 20 mmol/L 的 Cu(NO₃)₂ 溶液中以制备均匀悬浮液。随后, 将悬浮液加热至 30 °C, 并连续搅拌 3 h。然后, 使用装载 0.45 μm 聚乙烯微滤膜(PE)的过滤装置去除悬浮液中的多余水和实现催化过滤膜的成形。将催化过滤膜的前驱体

从聚乙烯(PE)膜上剥离, 并在 60 °C 干燥 12 h。最后, 将干燥的前驱体放入马弗炉中, 升温至 400 °C (升温速率: 5 °C/min), 并保持 2 h 以制备催化过滤膜。将催化过滤膜切割成直径为 50 mm 的圆形, 并命名为样品 CS。通过改变不同的焙烧温度(300、400、500、600 °C 和 700 °C), 制备了一系列催化过滤膜, 分别命名为样品 CS-X, 其中 X 代表对应的焙烧温度。

1.2 催化剂的表征

使用美国 Panalytical 公司的 AxiosmaAX 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)对样品的化学成分进行测量。采用酸溶法结合电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES, Optima 8300, PerkinElmer, 美国)定量测量样品中的 Cu 含量。利用辽宁丹东通达科技的 TD-3500 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)研究物相组成。运用美国赛默飞公司的 Nicolet is50 型 Fourier 变换红外光谱仪(FTIR)检测催化过滤膜表面官能团。通过扫描电子显微镜(SEM, MIRA3 XMU/XMH, TESCAN, 捷克)和美国 FEI 公司的 Talos F200X 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM), 观察膜材料微观形貌及结构特征, 并联合能量色散光谱仪(EDS)对材料元素分布进行分析。通过螺旋测微器测量膜厚度, 测量 6 次不同位置取平均值。使用抽滤装置测量样品水通量, 在抽滤装置中以 0.1 MPa 压力下抽取去离子水 10 min, 并记录抽取容积, 水通量计算公式为^[16]:

$$J = \frac{m}{\rho \times A \times t \times \Delta P} \quad (1)$$

式中: J 为纯水通量(L·h⁻¹·m⁻²·MPa⁻¹); m 为测试时间内的出水质量(kg); ρ 为纯水的密度(kg/m³); A 为膜的有效面积(m²); t 为测试时间(h); ΔP 为压力差(MPa)。

采用干湿重法^[16]测量孔隙率。根据浸湿水前后质量变化计算孔隙率(ε), 计算公式为:

$$\varepsilon = \frac{m_1 - m_2}{A \times h \times \rho} \quad (2)$$

式中: m_1 和 m_2 分别为湿膜和干膜质量(g); A 为膜的有效面积(cm²); h 为膜厚度(cm); ρ 为纯水的密度(g/cm³)。

采用滤速法^[16]测量膜的平均孔径, 计算公式为:

$$r = \sqrt{\frac{8(2.9 - 1.75\varepsilon)\mu h J}{\varepsilon}} \quad (3)$$

式中: ε 为孔隙率; μ 为纯水黏度(Pa·s); h 为膜厚度(cm); J 为纯水通量(L·h⁻¹·m⁻²·MPa⁻¹)。

1.3 催化降解实验

采用实验室自制的膜反应器对催化过滤膜样品 CS 的性能进行评估。膜反应器的主体内径为 50 mm 的圆筒。利用小型蠕动泵作为动力源使模拟废水以特定流速从上至下经过催化过滤体系。样品 CS 的有效测试面积约为 19.6 cm²。在进行催化降解实验之前,根据具体的研究内容使用 2 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 值至特定值,PNP 被抽滤经过催化过滤体系,以达到吸附–解吸平衡。然后,加入一定质量的 PMS 开始催化反应。反应特定时间后,收集滤液,测量滤液的吸光度、离子浸出浓度和总有机碳。在各个条件实验中,除了已提及的条件改变,其他反应条件都默认为:10 mg/L 的 PNP 溶液 200 mL、催化过滤膜的质量为 0.05 g($\phi=50$ mm)、初始 pH 值为 11、PMS 用量 0.4 g/L、流速为 5 mL/min。作为对比,使用 0.05 g 的纯海泡石制成的催化过滤膜(Sepiolite)和负载于惰性的 PE 微滤膜之上的 CuO 纳米颗粒(40 mg)催化过滤膜(CuO/PE)作为过滤膜,并按相同步骤开展催化降解实验。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

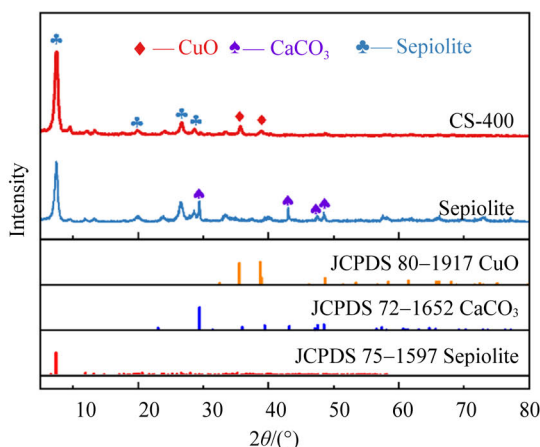
表 1 为海泡石原料和样品 CS-400 的元素组成。由表 1 可知,海泡石主要由 O、Si 和 Mg 构成,占总含量的 89%(质量分数)以上,而 Ca 是其主要杂质元素,含量为 9.26%(质量分数)。在原料的 XRD 谱中(见图 1a),可以在 2θ 为 7.5°、19.8°、26.7°和 28.6°处观察到海泡石的典型峰(JCPDS 75–1597),这表明原料主要由海泡石组成。同时,在 2θ 为 29.4°、43.0°、47.4°和 48.5°处还检测到了 CaCO₃ 衍射峰(JCPDS

72–1652),说明原料中存在最多的伴生杂质是 CaCO₃。相比之下,在样品 CS-400 中,O、Si 和 Mg 总含量达到 82.08%(质量分数),而 Ca 仅占 1.49%(质量分数)。在样品 CS-400 的 XRD 谱中,海泡石特征峰(JCPDS 75–1597)仍然清晰可见,而 CaCO₃ 特征峰已经消失。在催化剂的制备过程中,酸性的 Cu(NO₃)₂ 溶液导致样品 CS-400 中 Ca 被浸出而含量下降,进而使得 CaCO₃ 含量过低无法通过 XRD 检测。在这个过程中,伴生杂质 CaCO₃ 消耗了氢离子反而增强海泡石对铜离子的吸附能力。此外,在样品 CS-400 的 XRD 谱中,在 35.5°和 38.7°处检测到 2 个 CuO(JCPDS 80–1917)特征峰,证明成功制备了 CuO。图 1b 为一系列样品 CS-X 催化过滤膜的 XRD 谱。由图 1b 可见,当煅烧温度在 500 °C 与 600 °C 时,海泡石的特征峰几乎完全消失,在 9.3°和 28.7°处出现了微弱的滑石特征峰(JCPDS 83–1769)。随着煅烧温度升至 700 °C,滑石特征峰也开始减弱^[17]。这个结果说明过高的温度会导致海泡石结构的破坏。因此,将制备催化过滤膜的煅烧温度定为 400 °C。

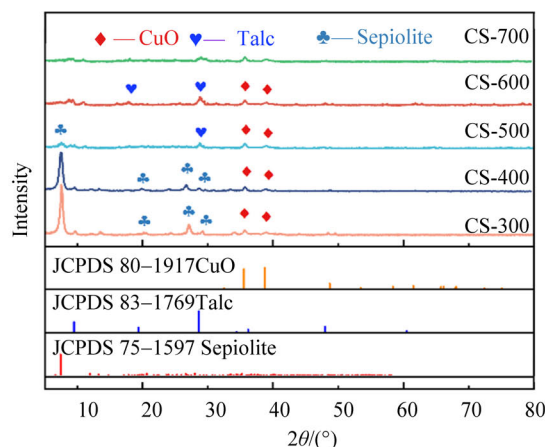
表 1 海泡石和样品 CS-400 的元素组成

Table 1 Element composition of sepiolite and CS sample

Composition	Mass fraction of sepiolite/%	Mass fraction of CS-400/%
Si	19.61	18.50
Mg	14.44	13.19
O	55.83	50.39
Ca	9.26	1.49
Cu	0.05	14.64
Mn	0.03	0.03
Fe	0.13	0.16
Zn	0.04	0.02



(a) XRD patterns of sepiolite and CS-400 sample



(b) XRD patterns of CS-X sample

图 1 不同样品的 XRD 谱对比

Fig. 1 Comparison of XRD patterns of various samples

图 2 为海泡石和样品 CS-400 的红外光谱。 3566 cm^{-1} 处的峰为结构羟基的伸缩振动峰, 1658 cm^{-1} 处对应着水分子中的羟基弯曲振动峰; 1020 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 的反对称振动峰, 1212 cm^{-1} 处的峰对应着 Si—O—Si 键的伸缩振动^[18]。与海泡石相比, 样品 CS-400 的红外光谱没有发生明显变化, 这表明制备过程中未破坏海泡石的结构, 与 XRD 结果一致。海泡石结构有助于有机物和氧化剂分子的吸附, 提高活性位点与污染物的接触效率, 进而提高催化效率。

通过 SEM 和 TEM 2 种表征手段, 对海泡石和样品 CS-400 催化过滤膜的宏观形貌和微观形貌进行比较分析。图 3a 和图 3b 分别为海泡石膜和样品 CS-400

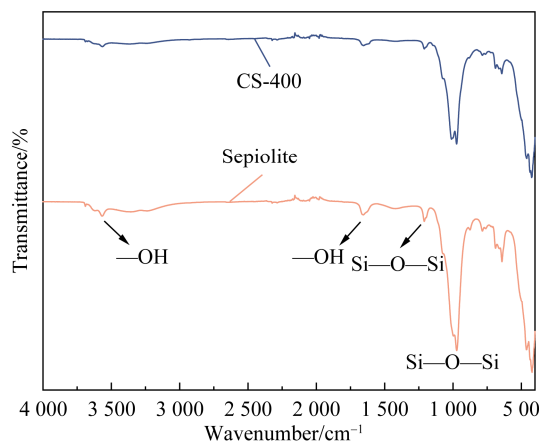


图 2 海泡石与 CS-400 催化过滤膜的 FT-IR 谱
Fig. 2 FT-IR spectra of sepiolite and CS-400 catalytic membranes

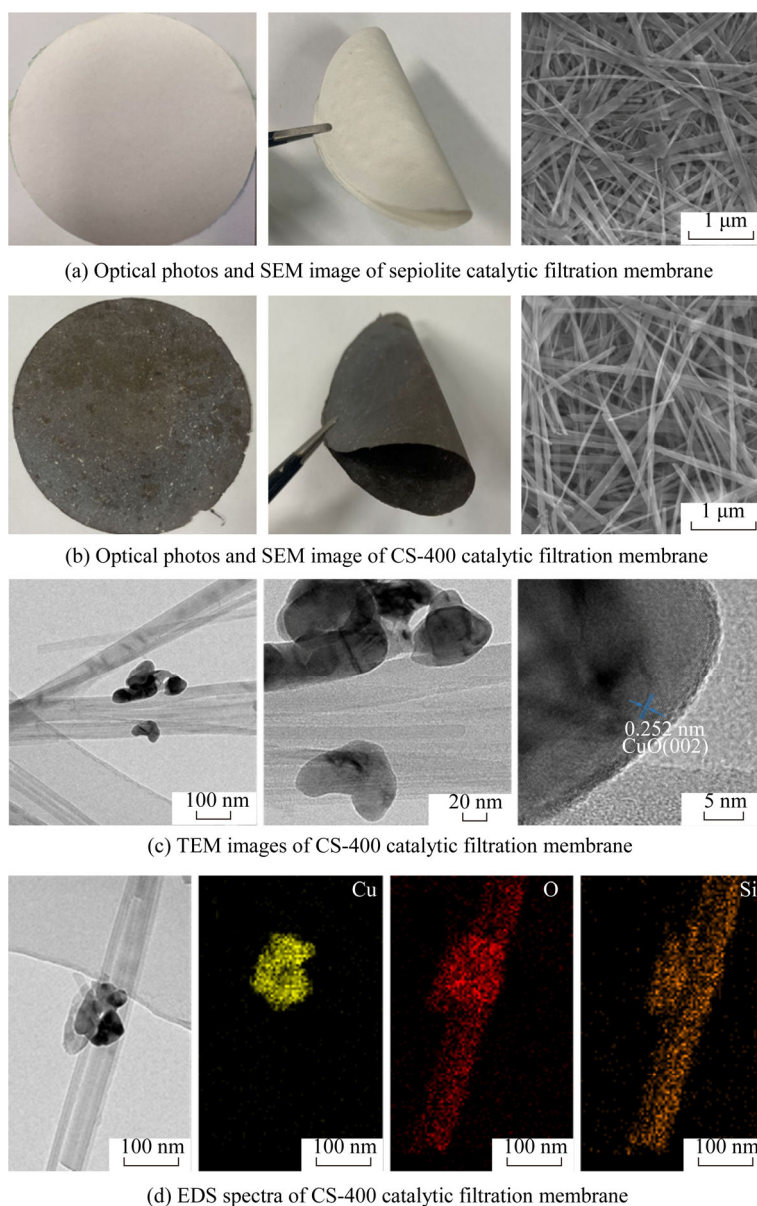


图 3 海泡石和 CS-400 催化过滤膜的形貌和元素分布

Fig. 3 Morphology and elemental distribution of sepiolite and CS-400 catalytic filtration membranes

表 2 不同膜的孔隙结构

Table 2 Pore structure of different catalytic membranes

Sample	Mass ($\phi=50$ mm)/g	Thickness/ μm	Porosity/%	Water flux/($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{MPa}^{-1}$)	Average pore size/nm
Polytene (PE)	0.078	133	52.48	45 454	388.8
CS-400(1)	0.049	63	73.19	18 035	129.0
CS-400(2)	0.102	114	75.28	7 232	107.1
CS-400(3)	0.150	180	74.32	3 354	92.7

膜的光学照片。这 2 种催化过滤膜均表现出良好的可弯折性,说明它们具备一定程度的柔韧性。海泡石催化过滤膜外观为白色,而样品 CS-400 催化过滤膜外观为黑色。在 SEM 照片中,海泡石催化过滤膜和样品 CS-400 催化过滤膜均呈现由直径为 10~100 nm 纤维束交织形成的三维网络结构。这些纤维交织形成大量孔道,赋予了催化过滤膜出色的透水性能和接触效率,并确保其优异的催化性能。从样品 CS-400 催化过滤膜的 TEM 照片可见(见图 3c),CuO 以纳米粒子的形式负载在纤维表面,其直径略小于海泡石纤维的直径。此外,在样品 CS-400 催化过滤膜中 HRTEM 照片中(见图 3d),观察到纤维表面晶体的条纹间距为 0.252 nm,对应于 CuO(002)晶面,进一步证实铜以氧化铜颗粒形式负载于纤维表面。

催化过滤膜的厚度、孔隙率、水通量和孔径是影响其催化性能和水过滤性能的重要因素。表 2 统计采用相同方法制备具有不同质量和厚度的催化过滤膜[CS-400(1–3)]的孔隙结构。由表 2 可知催化过滤膜的水通量和孔径与质量呈负相关,而孔隙率与质量没有明显的关系。当膜的质量为 0.049 g 时,孔隙率为 73.19%,水通量为 $18\,035\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{MPa}^{-1}$,平均孔径为 129.0 nm。然而,当催化过滤膜的质量增加到 0.102 g 或者 0.150 g,水通量急剧下降至 $7\,232\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{MPa}^{-1}$ 或 $3\,354\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{MPa}^{-1}$ 。为了确保足够大的水通量,最合适的催化过滤膜质量应该是 0.049 g。然而值得注意的是,该质量的膜厚度只有 63 μm ,污染物和氧化剂分子通过膜的时间较短,这就要求样品 CS-400 催化过滤膜具有更好的催化性能。如表 3 所示,样品 CS-400 催化过滤膜的比表面积($59.35\text{ m}^2/\text{g}$)是 CuO($4.89\text{ m}^2/\text{g}$)的 12 倍。相较于 CuO,样品 CS-400 催化过滤膜具有更大的比表面积,这将显著提高 CuO 与 PMS/污染物接触概率,从而提高了催化剂的性能^[19]。

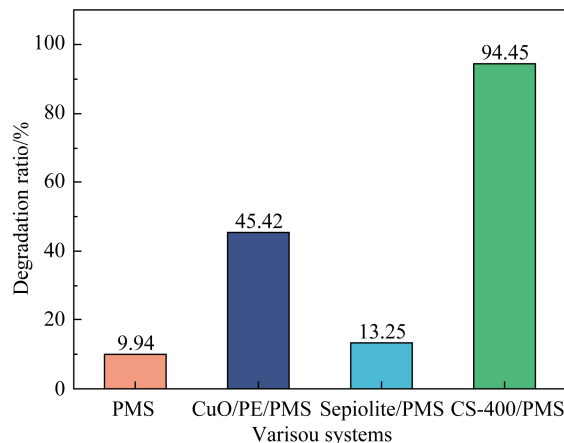
表 3 不同样品的比表面积

Table 3 Specific surface area of different samples

Sample	Specific surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
CuO	4.89
Sepiolite	78.93
CS-400	59.35

2.2 催化降解实验

图 4 为了不同催化过滤膜体系中对 PNP 的降解效果。由图 4 可见,在直接使用 PMS 进行氧化时,PNP 的去除率仅约为 9.9%,表明在此条件下 PMS 无法有效降解 PNP。然而,在样品 CS-400/PMS 体系中,PNP 的去除率高达 94.45%,远超海泡石/PMS 体系(13.3%)和 CuO/PE/PMS 体系(45.4%)。这些结果证实了样品 CS-400 催化过滤膜具备优异的 PMS 催化性能,其卓越性能得益于 CuO 和海泡石之间的协同作用。



PMS is peroxy-monosulfate.

图 4 不同催化过滤膜氧化体系中的 PNP 降解效果
Fig. 4 Degradation effect of p-nitrophenol (PNP) in different catalytic membrane oxidation systems

2.2.1 制备条件对催化降解性能的影响 图 5 为制备条件对催化过滤膜性能的影响。由图 5a 可见,所有样品 CS-X/PMS 体系中 PNP 的去除率可以达到 80%以上,其中样品 CS-400/PMS 体系中 PNP 的去除率最佳(94.45%)。当制备温度超过 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,催化性能的下降可能与高温相变有关。在连续的高温作用下,400 $^{\circ}\text{C}$ 时海泡石晶体及其纳米通道出现可逆折叠,在 500~600 $^{\circ}\text{C}$ 时结晶水不断损失,使海泡石转变为滑石相,并在 700 $^{\circ}\text{C}$ 时逐渐向石英和顽火辉石转变^[20]。图 5b 为不同浓度硝酸铜对催化过滤膜性能的影响。随着硝酸铜浓度从 1 mmol/L 逐渐增加至 30 mmol/L,PNP 的去除率迅速提高至 95.8%。然而,在硝酸铜浓度大于或等于 20 mmol/L 时,PNP 的去

除率变化不明显。由表 4 可知, 使用不同浓度硝酸铜溶液制备的样品 CS-400 催化过滤膜中 Cu 含量。随着硝酸铜浓度从 1 mmol/L 增加到 20 mmol/L, 样品 CS-400 催化过滤膜中 Cu 含量由 2.0% 升至 15.7% (质量分数)。进一步增加硝酸铜浓度至 30 mmol/L, 样品 CS-400 催化过滤膜中 Cu 含量达

到 16.7%。当硝酸铜浓度大于或等于 20 mmol/L 时, 样品 CS-400 催化过滤膜中 Cu 含量基本保持稳定, 表明海泡石负载已接近饱和状态。这些结果证实了样品 CS-400 催化过滤膜性能与 CuO 负载量密切相关, 并且最佳 Cu 离子浸渍浓度为 20 mmol/L。

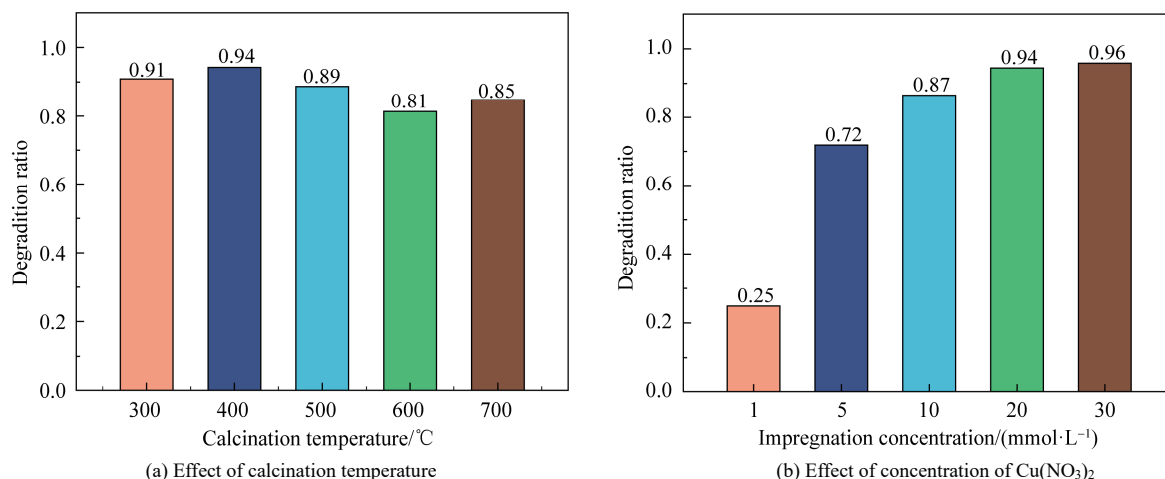


图 5 制备条件对样品 CS-400 催化性能的影响

Fig. 5 Effect of preparation conditions on the catalytic performance of CS-400 sample

表 4 不同硝酸铜浓度制备的样品 CS-400 催化过滤膜中 Cu 的含量
Table 4 Content of Cu in CS-400 sample prepared with different concentrations of copper nitrate

Impregnant concentration/(mmol·L ⁻¹)	Mass fraction of Cu/%
1	2.0
5	7.4
10	12.5
20	15.7
30	16.7

2.2.2 不同反应条件对催化降解性能的影响 图 6a 为不同初始 pH 值条件对催化过滤膜性能的影响。由图 6a 可见, 在初始 pH 值为 9~12 的样品 CS-400/PMS 体系中测试了 PNP 的降解效果。结果表明, 在 pH 值为 11 时, PNP 去除率最佳; 当 pH 值小于 11 时, 随着 pH 值增加, PNP 去除率也逐渐提高。这是因为在碱性条件下 Cu(II) 更容易转化为 Cu(I), 从而加速 PMS 的活化^[21]。然而, 当 pH 值继续升高至 12 时, 由于碱与 CuO-海泡石之间竞争加速了 PMS 消耗^[22], 导致 PNP 去除率显著下降。图 6b 为 PMS 用量对催化过滤膜性能的影响。由图 6b 可见, 在不同的 PMS 用量下对 PNP 降解效果有影响。随着 PMS 用量减少, PNP 降解率也会相应减少。当 PMS 的用量为 0.1、0.2 g/L 和 0.3 g/L 时, PNP 的降解率分别为 37.8%、71.7% 和 85.0%; 当催化剂的用量为 0.4 g/L 时, PNP 的降解率高达 94.45%。然而, 进一步增加 PMS 用量到 0.6 g/L, PNP 的降

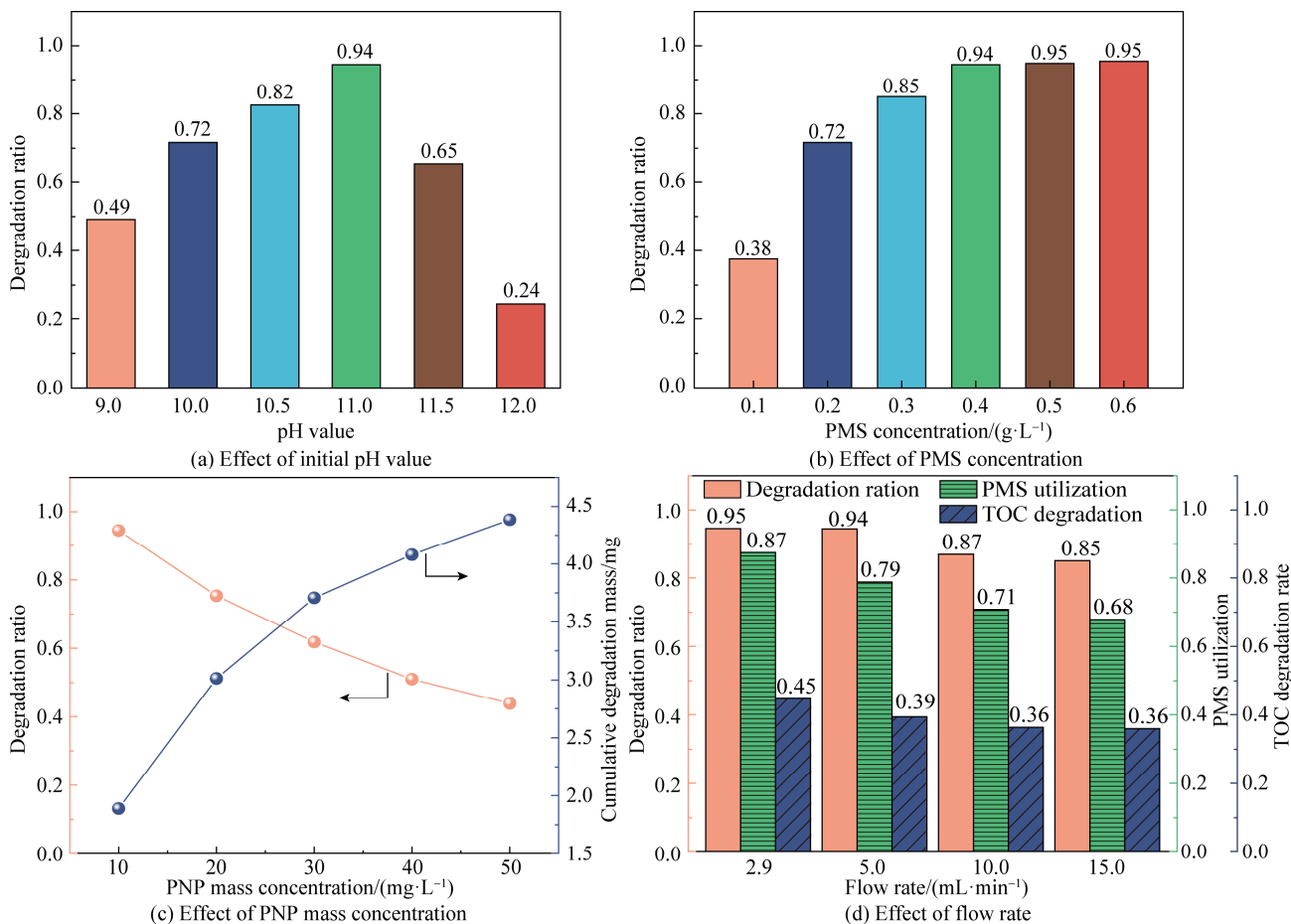
解率并不能有效地提高。一方面是由于催化过滤膜厚度较薄、水力停留时间较短带来物质扩散或固有反应速率限制; 另一方面则是模拟废水中残留有机物的降解难度增大, 并且过量使用会导致 PMS 自分解和自由基淬灭现象加剧。

图 6c 为不同 PNP 初始质量浓度对样品 CS-400/PMS 体系中 PNP 降解效果的影响。由图 6c 可见, 当 PNP 初始质量浓度从 10 mg/L 增加到 50 mg/L 时, PNP 的去除率由 94.45% 下降至 43.8%, 这表明 0.4 g/L 的 PMS 无法有效降解高浓度的 PNP 溶液。然而, 较高的 PNP 质量浓度可以提高与 PMS 或活性物种之间的接触效率, 从而减少了副反应产生的 PMS 浪费。随着初始 PNP 质量浓度的增加, 实际降解量也从 37.78 mg/g 增加至 87.7 mg/g。图 6d 为不同流速下样品 CS-400/PMS 体系中 PNP 降解效果。由图 6d 可见, 随着流速的增加, PNP 去除率、PMS 消耗量和总有机碳(TOC)去除率略微下降。当流速为 2.9 mL/min 时, PNP 去除率、PMS 消耗率和 TOC 去除率分别为 95%、87% 和 45%, 约为 15 mL/min 时的 1.2 倍(PNP 去除率为 85.0%, PMS 消耗率为 68%, TOC 去除率为 36%)。高流速下样品 CS-400/PMS 体系中对 PNP 的降解效果与低流速相差无几, 这证明了样品 CS-400 催化过滤膜是一种高效的 PMS 催化剂, 并为其实际应用奠定了基础。

实际废水中通常存在各种阴离子和天然有机化

合物(NOM), 它们通常可以有效捕获活性物质以使催化剂失活。因此, 选择了几种典型的阴离子(Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) 和腐殖酸(HA)来评价样品 CS-400/PMS 体系处理实际废水的能力。如图 7 所示, 当 Cl^- , SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 被添加到 CS-400/PMS 体系中, PNP 的去除率基本上没有受到影响。然而,

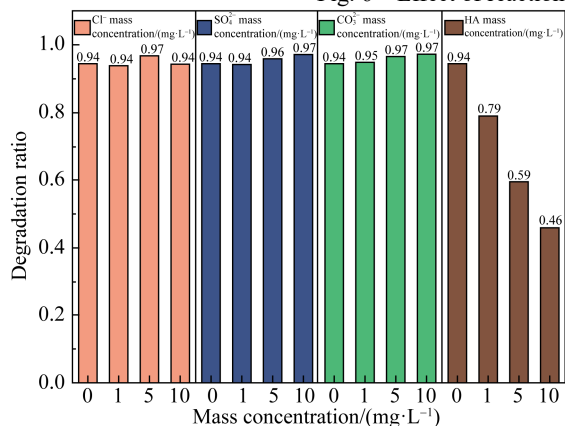
在 HA 存在的情况下, CS-400/PMS 体系中 PNP 的去除率急剧下降, 这可能是由于 HA 和 PNP 之间对活性物质的竞争。根据这些结果可以得出结论, 即使在不同阴离子和 HA 的影响下, 样品 CS-400 也具有良好的催化性能, 这说明了样品 CS-400/PMS 体系具有良好的实际应用潜力。



TOC is total organic carbon.

图 6 反应条件对于 PNP 降解的影响

Fig. 6 Effect of reaction conditions on the degradation of PNP



HA is humic acid.

图 7 无机离子和有机物对样品 CS-400/PMS 体系中 PNP 降解效果的影响

Fig. 7 Effects of inorganic ions and organic compounds on the catalytic degradation of PNP for CS-400/PMS system

除了优异的催化性能外, 长期有效性和结构稳定性是评估催化过滤膜实际应用潜力的重要指标。如图 8a 所示, 在 15 L 模拟废水通过反应器后, PNP 的去除率仍保持在 90% 以上, 并且没有观察到明显下降。单位质量处理量为 2 000 mg/g, 远高于已报道的催化过滤膜。连续降解实验中 Cu 和 Mg 离子浸出浓度的变化情况由图 8b 可见。Mg 离子浸出质量浓度约为 0.1 mg/L, 而 Cu 离子浸出质量浓度接近于零, 表明在催化反应条件下, 样品 CS-400 催化过滤膜具有良好的结构稳定性。CuO 基矿物催化过滤膜的长期有效性与矿物结构的稳定性密切相关, 海泡石良好的结构稳定性赋予了样品 CS-400 催化过滤膜优良的连续使用性能。

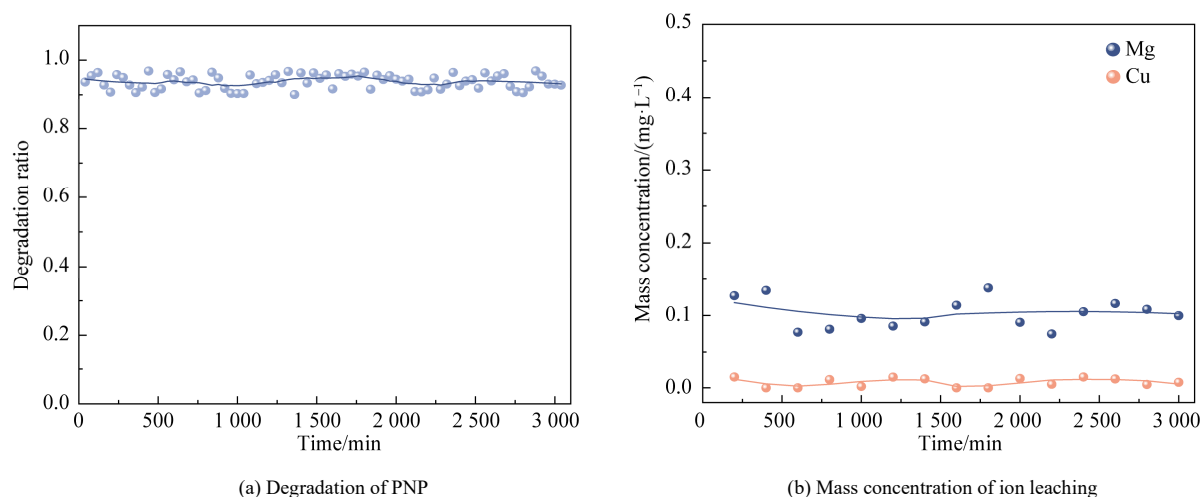


图 8 CS-400/PMS 体系的连续降解性能
Fig. 8 Performance of CS-400/PMS system in continuous catalytic experiment sample

图 9a 为样品 CS-400 催化过滤膜连续催化降解 PNP 不同时间后膜的水通量。由图 9a 可见, 样品 CS-400 催化过滤膜的水通量与初始水通量($18\ 034.62\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{MPa}^{-1}$)相差不大, 保持在 $18\ 000\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{MPa}^{-1}$ 左右, 表明催化降解过程中样品 CS-400 的孔结构未被堵塞。此

外, 样品 CS-400 催化过滤膜具有一定的自清洁能力, 催化反应中的各种产物会随着水流被带走或是被分解^[22]。如图 9b 所示, 使用前后的样品 CS-400 的 XRD 谱中, 7.5° 、 19.8° 、 26.74° 和 28.6° 处对应的特征峰未发生明显变化, 说明样品 CS-400 在此环境下具有良

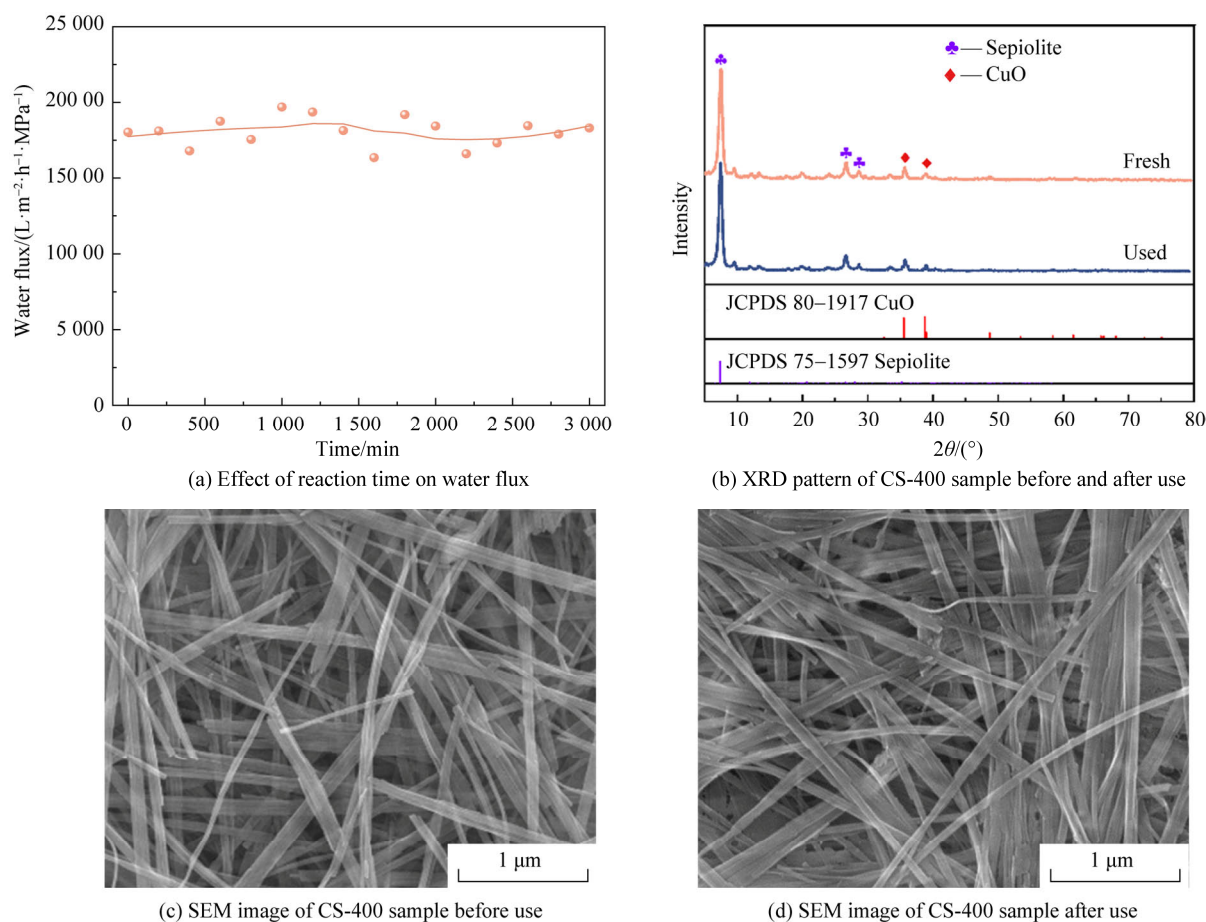


图 9 反应前后的催化过滤膜对比分析
Fig. 9 Comparative analysis of catalytic filtration membranes before and after use

好的结构稳定性。图 9c~图 9d 为使用前后的样品 CS-400 的 SEM 照片。与 XRD 结果类似, 样品 CS-400 使用前后的微观形貌无明显变化。SEM 照片显示少量结块现象可能是由于干燥后残留有机物沉淀。总之, 这些结果证明样品 CS-400 是一种具有优异 PMS 催化性能的催化过滤膜。海泡石稳定的结构赋予样品 CS-400 优异的长期性能和结构稳定性。样品 CS-400/PMS 体系中各种污染物的降解情况如图 10 可见, 在样品 CS-400/PMS 体系中各种污染物(RhB、MB、AR73 和 TC)都可以通过经过装有样品 CS-400 的过滤器进行有效而稳定地去除。

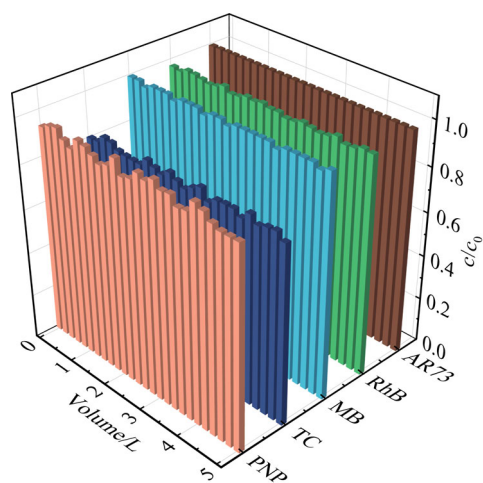


图 10 样品 CS-400/PMS 体系对其他污染物的降解效果
Fig. 10 Degradation of other pollutants in CS-400/PMS system

2.3 催化机理

采用自由基淬灭实验来确定样品 CS-400/PMS 体系的活性物种及其贡献。甲醇(MA)可以同时淬灭硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\bullet-}$, 反应速率常数 $k_{\text{SO}_4^{\bullet-}}=1.1 \times 10^7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)和羟基自由基($\bullet\text{OH}$, $k_{\text{OH}}=9.7 \times 10^8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 而叔丁醇(TBA)仅可以淬灭 $\bullet\text{OH}$ ($k_{\text{OH}}=3.8 \times 10^8 \sim 7.6 \times 10^8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[23–24]。因此, 通过比较添加 MA 和 TBA 前后样品 CS-400/PMS 体系中 PNP 的降解情况变化, 可以明确 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $\bullet\text{OH}$ 的产生和作用。由图 11 可见, 当 MA 和 TBA 分别加入到样品 CS-400/PMS 体系中, PNP 的降解率均显著下降, 说明羟基自由基参与了 PNP 的降解过程。当 MA 和 TBA 的浓度为 500 mmol/L 时, PNP 的降解率分别降低到了 31.2% 和 49.5%, 说明 $\bullet\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 均参与了 PNP 的降解过程。MA 对于 PNP 的降解抑制效果强于 TBA, 表明 $\bullet\text{OH}$ 对于 PNP 的降解作用大于 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 。但是, MA 或者 TBA 加入到样品 CS-400/PMS 体系中, PNP 的降解并未被完全

抑制, 说明仍存在其他活性物质可以参与 PNP 的降解。单线态氧($^1\text{O}_2$)和超氧阴离子自由基($\text{O}_2^{\bullet-}$)是 SR-AOPs 中的典型的活性物质, L-组氨酸(LH, $k_{\text{O}_2^{\bullet-}}=6.1 \times 10^7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)和对苯醌(p-BQ, $k_{\text{O}_2^{\bullet-}}=0.9 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)分别是其常用的淬灭剂^[25–26]。当 p-BQ 被加入到 CS-400/PMS 体系中, PNP 的降解率下降不明显, 而当 LH 被加入到 CS-400/PMS 体系中, PNP 的降解率急剧下降。考虑到 LH 和 p-BQ 也可以淬灭硫酸根自由基和羟基自由基, $\text{O}_2^{\bullet-}$ 对于 PNP 的贡献不大, 而 $^1\text{O}_2$ 的贡献尚待验证。研究证明, LH 不仅能淬灭 $^1\text{O}_2$, 还能淬灭 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($2.5 \times 10^9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 和 $\bullet\text{OH}$ ($4.8 \times 10^9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[27]。理论上, 500 mmol/L MA 对于 PNP 的降解效果抑制性要强于 0.1 mmol/L 的 LH。然而, 当 0.5 mmol/L 的 LH 被加入到样品 CS-400/PMS 体系中, PNP 的降解率降低到了 11.6%, 低于 31.2%。因此, $^1\text{O}_2$ 也参与了 PNP 的降解。总的来说, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 、 $\bullet\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 均参与了 PNP 的降解过程, 而 $\bullet\text{OH}$ 是样品 CS-400/PMS 体系中降解 PNP 的主要活性物质。

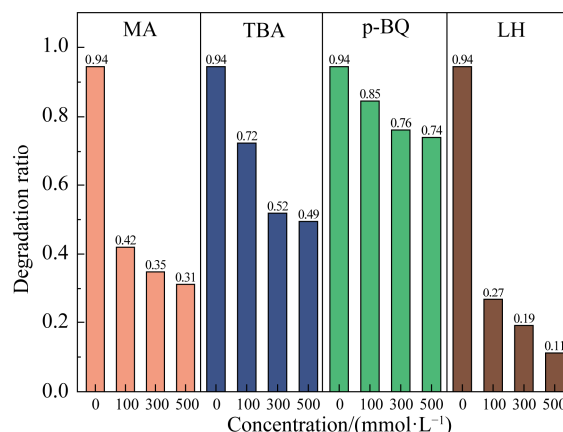


图 11 不同的淬灭剂对 PNP 降解的影响
Fig. 11 Effect of various quenching agents on PNP degradation

根据催化过滤膜的表征和淬灭实验结果, 提出 CS-400 催化过滤膜活化 PMS 降解 PNP 的可能途径, 如图 12 所示。Cu(II)从 HSO_5^- 获得 1 个电子产生 $\text{SO}_5^{\bullet-}$ 和 Cu(I), $\text{SO}_5^{\bullet-}$ 可自分解为 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和氧气^[28]。同时, Cu(I)可以为 HSO_5^- 提供 1 个电子生成 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 、 SO_4^{2-} 以及 $\bullet\text{OH}$, 为氧气提供电子生成 $\text{O}_2^{\bullet-}$ ^[29–30]。经过上述 2 步反应, CuO 通过 Cu(II)与 Cu(I)的氧化还原循环参与 PMS 的活化, 连续产生活性物质来降解污染物。此外, 活性物质之间也可相互转化和消耗, 例如 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 与 $\bullet\text{OH}$ 反应生成 $^1\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 与 OH^- 反应生成 $\bullet\text{OH}$ ^[31]。

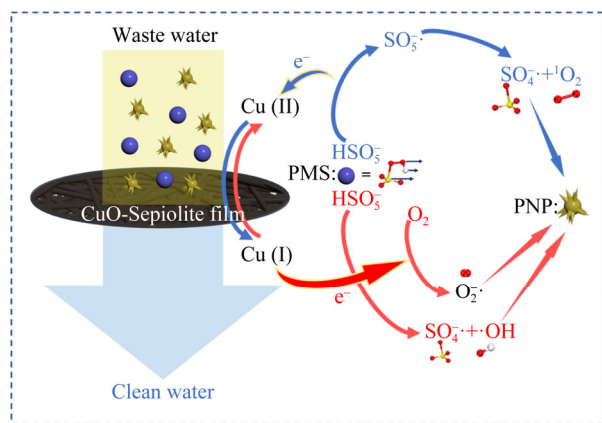


图 12 CS-400 活化 PMS 机理图

Fig. 12 Mechanism diagram of the catalytic activation of PMS by CS-400 sample

3 结论

按照浸渍-过滤成膜-干燥-煅烧的工艺路线制备一种新型的 CuO/海泡石催化过滤膜,用于催化过硫酸盐降解水中的有机污染物。当煅烧温度为 400 ℃、硝酸铜溶液的浓度为 20 mmol/L 时,所制备的催化过滤膜(样品 CS-400)具有最佳的催化性能。连续催化降解 15 L 浓度为 10 mg/L 对硝基苯酚溶液后,样品 CS-400 催化过滤膜性能未出现明显下降,并且其结构未受到明显腐蚀。羟基自由基是此催化反应体系中降解对硝基苯酚的主要活性物质。CuO/海泡石催化过滤膜是一种具有潜在价值的过硫酸盐催化剂,在废水处理中具有应用前景。

参考文献:

- [1] CHAUHAN R, DINESH G K, ALAWA B, et al. A critical analysis of sono-hybrid advanced oxidation process of ferrioxalate system for degradation of recalcitrant pollutants[J]. Chemosphere, 2021, 277: 130324.
- [2] 潘良. 铜铁氧化物/石墨烯复合材料催化过硫酸盐处理偶氮染料甲基橙的研究[D]. 南昌: 华东交通大学, 2020.
- [3] PAN Liang. Copper iron oxide/graphene composite catalyzes persulfate treatment of azo dye methyl orange[D]. Nanchang: East China Jiaotong University, 2020.
- [4] KONG L S, FANG G D, FANG Z, et al. Peroxymonosulfate activation by localized electrons of ZnO oxygen vacancies for contaminant degradation[J]. Chem Eng J, 2021, 416: 128996.
- [5] ZHU M P, YANG J C E, DUAN X G, et al. Engineered Co₂AlO₄/CoAl₂O₄@Al₂O₃ monolithic catalysts for peroxymonosulfate activation: Co³⁺/Co²⁺ and ODefect/OLattice ratios dependence and mechanism[J]. Chem Eng J, 2021, 409: 128162.
- [6] ZHANG S, SUN M, HEDTKE T, et al. Mechanism of heterogeneous Fenton reaction kinetics enhancement under nanoscale spatial confinement[J]. Environ Sci Technol, 2020, 54(17): 10868–10875.

- [6] CHEN Y, ZHANG G, LIU H J, et al. Confining free radicals in close vicinity to contaminants enables ultrafast fenton-like processes in the interspace of MoS₂ membranes[J]. Angew Chem Int Ed, 2019, 58(24): 8134–8138.
- [7] REIF M, DITTMAYER R. Porous, catalytically active ceramic membranes for gas-liquid reactions: A comparison between catalytic diffuser and forced through flow concept[J]. Catal Today, 2003, 82(1–4): 3–14.
- [8] ZHOU M Z, CHEN J J, YU S N, et al. The coupling of persulfate activation and membrane separation for the effective pollutant degradation and membrane fouling alleviation[J]. Chem Eng J, 2023, 451: 139009.
- [9] WANG S, TIAN J, WANG Q, et al. Development of CuO coated ceramic hollow fiber membrane for peroxymonosulfate activation: a highly efficient singlet oxygen-dominated oxidation process for bisphenol A degradation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 256: 117783.
- [10] CHEN L, MAQBOOL T, NAZIR G, et al. Developing the large-area manganese-based catalytic ceramic membrane for peroxymonosulfate activation: Applications in degradation of endocrine disrupting compounds in drinking water[J]. J Membr Sci, 2022, 655: 120602.
- [11] 孙莉. 镁系矿物膜吸附材料的制备及其性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
- [12] SUN Li. Preparation and properties of magniferous minerals membrane adsorbents[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015.
- [13] 常婕, 李稣领, 李晨佳, 等. 以海泡石为载体的催化剂研究进展[C]// 第十四届全国工业催化技术及应用年会论文集. 安阳, 2017: 16–23.
- [14] LUPAN O, POSTICA V, CRETU V, et al. Single and networked CuO nanowires for highly sensitive p-type semiconductor gas sensor applications[J]. Phys Status Solidi RRL, 2016, 10(3): 260–266.
- [15] KIM S H, UMAR A, KUMAR R, et al. Facile synthesis and photocatalytic activity of cocoon-shaped CuO nanostructures[J]. Mater Lett, 2015, 156: 138–141.
- [16] XING J J, PENG Q, ZHONG W L, et al. Highly efficient activation of peroxymonosulfate by novel CuO-Chrysotile catalytic membrane for degradation of p-nitrophenol[J]. J Water Process Eng, 2023, 51: 103403.
- [17] LI B K, CHEN X, MA Y D, et al. Catalytic behavior of a thermo-responsive PVDF/microgel@Pd membrane for 2-nitroaniline degradation[J]. J Environ Chem Eng, 2021, 9(2): 104757.
- [18] ZHANG Y D, WANG L J, WANG F, et al. Phase transformation and morphology evolution of sepiolite fibers during thermal treatment[J]. Appl Clay Sci, 2017, 143: 205–211.
- [19] 宋功保, 彭同江, 董发勤, 等. 海泡石的红外光谱研究[J]. 矿物学报, 1998, 18(4): 525–532.
- [20] SONG Gongbao, PENG Tongjiang, DONG Faqin, et al. Acta Mineral Sin, 1998, 18(4): 525–532.
- [21] DONG X B, REN B X, SUN Z M, et al. Monodispersed CuFe₂O₄ nanoparticles anchored on natural kaolinite as highly efficient peroxymonosulfate catalyst for bisphenol A degradation[J]. Appl Catal B Environ, 2019, 253: 206–217.
- [22] DAUD M, HAI A, BANAT F, et al. A review on the recent

- advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH)–Containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal[J]. *J Mol Liq*, 2019, 288: 110989.
- [21] BEN HAMMOUDA S, ZHAO F P, SAFAEI Z, et al. Sulfate radical-mediated degradation and mineralization of bisphenol F in neutral medium by the novel magnetic $\text{Sr}_2\text{CoFeO}_6$ double perovskite oxide catalyzed peroxymonosulfate: Influence of co-existing chemicals and UV irradiation[J]. *Appl Catal B Environ*, 2018, 233: 99–111.
- [22] 杨蕾, 于振江, 刘洁, 等. 光催化自清洁膜的发展现状及其在厕所污水处理中的应用展望[J]. *净水技术*, 2021, 40(3): 33–41. YANG Lei, YU Zhenjiang, LIU Jie, et al. *Water Purif Technol*, 2021, 40(3): 33–41.
- [23] LEI Y, YU Y F, LEI X, et al. Assessing the use of probes and quenchers for understanding the reactive species in advanced oxidation processes[J]. *Environ Sci Technol*, 2023, 57(13): 5433–5444.
- [24] XIE Z H, HE C S, PEI D N, et al. Review of characteristics, generation pathways and detection methods of singlet oxygen generated in advanced oxidation processes (AOPs)[J]. *Chem Eng J*, 2023, 468: 143778.
- [25] BARRIOS B, MOHRHARDT B, DOSKEY P V, et al. Mechanistic insight into the reactivities of aqueous-phase singlet oxygen with organic compounds[J]. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(12): 8054–8067.
- [26] QI C D, LIU X T, MA J, et al. Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants[J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 280–288.
- [27] ZHU M P, YANG J C E, DUAN X G, et al. Interfacial CoAl_2O_4 from $\text{ZIF-67}@\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pellets toward catalytic activation of peroxymonosulfate for metronidazole removal[J]. *Chem Eng J*, 2020, 397: 125339.
- [28] XU Y, AI J, ZHANG H. The mechanism of degradation of bisphenol A using the magnetically separable CuFe_2O_4 /peroxymonosulfate heterogeneous oxidation process[J]. *J Hazard Mater*, 2016, 309: 87–96.
- [29] CHEN Z Q, WANG L Y, XU H D, et al. Efficient heterogeneous activation of peroxymonosulfate by modified CuFe_2O_4 for degradation of tetrabromobisphenol A[J]. *Chem Eng J*, 2020, 389: 124345.
- [30] LI H, SHANG H, CAO X M, et al. Oxygen vacancies mediated complete visible light NO oxidation *via* side-on bridging superoxide radicals[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(15): 8659–8665.
- [31] ZHOU L, SONG W, CHEN Z Q, et al. Degradation of organic pollutants in wastewater by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a supported cobalt catalyst[J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(8): 3833–3839.

Preparation of CuO/Sepiolite Catalytic Filtration Membrane and Its Activation Performance for Peroxymonosulfate

PENG Qian^{1,2}, XING Jiajie^{1,2}, ZHONG Wanling^{1,2}, TANG Xuekun³, LIU Kun^{1,2}

(1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Hunan Key Laboratory of Mineral Materials and Application, Central South University, Changsha 410083, China; 3. School of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Extended Abstract

Introduction Sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPs) are a highly promising technology for water treatment, and their processing capacity is affected by the catalyst. However, the existing catalysts are mostly powder-based and cannot meet the requirements of recovery and mass transfer in practical applications. Catalytic filtration membrane is a functional membrane that combines catalysis and filtration. It provides a support for the catalyst to ensure its recovery, and restricts the reaction to pores, facilitating a close contact between pollutants and active sites, thereby achieving efficient utilization of peroxymonosulfate. Sepiolite is an excellent catalyst carrier because of its excellent thermal stability, great adsorption capacity, and abundant acid-base sites. In addition, sepiolite is a high-quality film-making material with fibers interwoven into a mesh structure in the same or different directions. In the paper, we prepared a CuO/sepiolite catalytic filtration membrane (CuO/sepiolite) with excellent catalytic performance *via* impregnation-filtering coating-drying-calcination. In addition, the performance and activation mechanism of catalyzing peroxymonosulfate method were also investigated.

Methods 0.1g sepiolite was dispersed in 20 mL of 20 mmol/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solution to obtain a suspension A. The suspension A was heated at 30 °C and stirred continuously for 3 h. The mixed suspension was filtrated through polyethylene (PE) microfiltration membrane (0.45 μm) and dried at 60 °C for 12 h to obtain a precursor. The dried precursor was placed in a muffle furnace and heated at 400 °C for 2 h to obtain a catalytic membrane. The catalytic membrane was cut into a circle with a diameter of 50 mm (named CS). A series of catalytic membranes were prepared at different calcination temperatures (*i.e.*, 300, 400, 500, 600 °C and 700 °C) (named CS-X, where X represents the calcination temperature).

The chemical composition of the samples was determined by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). The Cu content was quantitatively measured by an acid dissolution method combined with inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP–AES). The crystal structure was analyzed by X-ray powder diffraction (XRD). The functional groups on the surface of catalytic filtration membranes were detected by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The microstructure and structural

characteristics of the membrane material were determined by scanning electron microscopy (SEM) and high-resolution transmission electron microscopy.

A lab-scale catalytic filtration system was established to evaluate the catalytic performance of the CS. The inside diameter of filtration is 50 mm and the valid test area of CS is 19.6 cm². The simulated wastewater flowed through the catalytic filtration from top to bottom at a certain flow rate. Before catalytic degradation, a feed PNP solution firstly flowed through the catalytic filtration system to achieve adsorption-desorption equilibrium, and then the catalytic reaction was started by adding a specific mass of peroxymonosulfate (PMS). After a specific interval, filtrate was collected for measurement of absorbance, ion leaching concentration and TOC in alkaline conditions. The removal ratio (R) is calculated by

$$R = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

where c_0 and c_t are concentrations of pollutants in feed and filtrate after reaction time t , respectively.

Results and discussion The catalytic filtration membrane (CS-400) has the optimum catalytic performance when the calcination temperature is 400 °C and the concentration of copper nitrate solution is 20 mmol/L. After the continuous catalytic degradation of 15 L of p-nitrophenol solution at a concentration of 10 mg/L, the performance of CS-400 catalytic filtration membrane does not show any degradation, and its structure is not damaged. Hydroxyl radical is the main reactive oxygen species for the degradation of p-nitrophenol in this catalytic reaction system. The CuO/sepiolite catalytic filtration membrane is a potentially valuable peroxymonosulfate catalyst with the promising applications in wastewater treatment.

Conclusions A novel CuO/sepiolite catalytic filtration membrane was prepared according to the process route of impregnation-filtering-forming-drying-calcination for activating peroxymonosulfate. When the calcination temperature was 400 °C and the concentration of Cu(NO₃)₂ was 20 mmol/L, the prepared catalytic filter membrane (CS-400) had the best catalytic performance. After the continuous catalytic degradation of 15 L of p-nitrophenol solution at a concentration of 10 mg/L, the performance of the CS-400 catalytic filtration membrane did not show significant degradation, and its structure was not significantly corroded. The hydroxyl radical is the main reactive oxygen species for the degradation of p-nitrophenol in this catalytic reaction system, and the CuO/sepiolite catalytic filtration membrane is a potentially valuable peroxymonosulfate catalyst for the application in wastewater treatment.

Keywords copper oxide; sepiolite; peroxymonosulfate; catalytic filtration membrane