

邱琪,郑瑞彬,周伟伟,等.磁性生物炭催化高铁酸盐降解新污染物探究[J].中国环境科学,2025,45(1):302-309.

Qiu Q, Zheng R B, Zhou W W, et al. Degradation of emerging pollutants via ferrate catalyzed by magnetic biochar: efficiency and mechanism [J]. China Environmental Science, 2025,45(1):302-309.

磁性生物炭催化高铁酸盐降解新污染物探究

邱琪^{1,2},郑瑞彬^{3,4},周伟伟⁵,孙绍芳^{3,4},高明昌²,邱立平^{4,6},李红兰^{3,4*} (1.青岛理工大学环境与市政工程学院,山东青岛 266520; 2.济南大学水利与环境学院,山东济南 250022; 3.济南大学土木建筑学院,山东济南 250022; 4.山东省功能材料水质净化工程技术研究中心,山东济南 250022; 5.山东城市建设职业学院,山东济南 250103; 6.山东建筑大学市政与环境学院,山东济南 250101)

摘要: 通过水热一般烧法制备了磁性生物炭(M-BC),探究其催化高铁酸钾(Fe(VI))降解新污染物的效能;阐明了反应体系中主要的活性组分,并考察了M-BC,Fe(VI)投加量,反应溶液 pH 值和天然有机物对磺胺甲恶唑(SMX)降解效能的影响.结果表明,反应 20min 后单独 M-BC(50mg/L)和单独 Fe(VI)(50 μmol/L)对 SMX 去除率分别为 3.5%和 54.1%,而 M-BC/Fe(VI)体系对 SMX 降解率达到 89.6%.探针化合物和抑制剂等实验证实体系中主要的活性组分为中间价态铁(Fe(V)/Fe(IV)),傅里叶红外光谱分析表明,M-BC 的主要活性位点为表面酚羟基.在 pH 值为 8 条件下,Fe(VI)和 M-BC 投加量的增大都会使 M-BC/Fe(VI)体系对 SMX 的去除率提升.相比单独 Fe(VI)体系,在 pH 7,8,9 和 10 时 M-BC/Fe(VI)体系对 SMX 的降解率分别提高了 114%,63.6%,300%和 350%.低浓度天然有机物(1mg/L)会促进 M-BC/Fe(VI)体系对 SMX 的降解,但是高浓度天然有机物(5-10mg/L)竞争消耗 Fe(VI)与 Fe(V)/Fe(IV),导致 M-BC/Fe(VI)体系对 SMX 的降解效能降低.此外, M-BC/Fe(VI)体系对泉水和黄河水中 SMX 的降解率也达到 100%和 83.7%,具有很好的应用潜力.

关键词: 新污染物; 磁性生物炭; 高铁酸盐; 中间态铁(Fe(V)/Fe(IV))

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)01-0302-08

Degradation of emerging pollutants via ferrate catalyzed by magnetic biochar: efficiency and mechanism. QIU Qi^{1,2}, ZHENG Rui-bin^{3,4}, ZHOU Wei-wei⁵, SUN Shao-fang^{3,4}, GAO Ming-chang², QIU Li-ping^{4,6}, LI Hong-lan^{3,4*} (1.School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China; 2.School of Conservancy and Environment, University of Jinan, Jinan 250022, China; 3.School of Civil Engineering and Architecture, University of Jinan, Jinan 250022, China; 4.Shandong Province Engineering Technology Research Center for Water Purification Functional Material, Jinan 250022, China; 5.Shandong Urban Construction Vocational College, Jinan 250103, China; 6.School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China). *China Environmental Science*, 2025,45(1):

Abstract: The degradation efficiency of various emerging pollutants by potassium ferrate (Fe(VI)) catalysed through magnetic biochar (MC) prepared using hydrothermal-calcination method was investigated. The reactive species in M-BC/Fe(VI) system and the effects of the dosage of M-BC, Fe(VI), pH value and natural organic matters on the degradation efficiency of sulfamethoxazole (SMX) were studied. The results indicated that the removal of SMX by alone M-BC (50mg/L) and Fe(VI) (50 μmol/L) were 3.5% and 54.1% during 20min, respectively, while the M-BC/Fe(VI) system achieved an SMX degradation rate of 89.6%. Experiments with probe compounds and inhibitors confirmed that the primary reactive species in the system were intermediate valence iron (Fe(V)/Fe(IV)). Fourier-transform infrared spectroscopy analysis revealed that the main active sites on M-BC were surface phenolic hydroxyl groups. Under pH conditions of 8, increasing the dosages of Fe(VI) and M-BC enhanced the removal of SMX by the M-BC/Fe(VI) system. Compared to the alone Fe(VI) system, the degradation of SMX in the M-BC/Fe(VI) system was increased by 114%, 63.6%, 300%, and 350% at pH 7, 8, 9, and 10, respectively. Low concentrations of natural organic matter (1mg/L) promoted the degradation of SMX by the M-BC/Fe(VI) system, but high concentrations of natural organic matter (5~10mg/L) competed with SMX for Fe(VI) and Fe(V)/Fe(IV), leading to a decrease in the degradation efficiency of SMX. Additionally, the M-BC/Fe(VI) system achieved SMX degradation of 100% and 83.7% in spring and Yellow River water, highlighting its potential for practical application in water treatment process.

Key words: emerging pollutants; magnetic biochar; ferrate; high-valent iron intermediate (Fe(V)/Fe(IV))

收稿日期: 2024-05-10

基金项目: 中国博士后科学基金资助面上项目(2022M711313);国家自然科学基金资助项目(52100088;52300089);山东省博士后创新项目(SDCX-ZG-202202002);山东省中小企业创新能力提升项目(2023TSGC0313)

* 责任作者, 副教授, shizhengujn@163.com

近年来,随着经济的飞速发展,各种新污染物在水环境中被频繁检出^[1-2]。新污染物具有环境持久性和生物累积性,传统的水处理工艺主要是针对营养盐类污染物的去除,不能有效去除新污染物,导致其最终进入水体中,对生态环境和人体健康带来巨大的风险^[3-5]。2022 年国务院印发的新污染物治理行动方案中明确指出要加强制度和科技支撑保障,健全新污染物治理体系。因此,开发高效去除新污染物的技术具有重要意义。

高铁酸盐(Fe(VI)),作为一种集混凝、氧化、消毒于一体的绿色水处理剂,一直是应对新污染物的研究热点^[6-9]。然而,单独 Fe(VI)氧化能力有限,特别是在中碱性环境下不能有效去除水环境中各种新污染物^[10-11]。因此,许多研究致力于开发不同催化剂催化 Fe(VI)降解各种新污染物^[12-14]。常见的催化方式包括酸活化、还原剂活化、光活化、碳基材料活化等^[15-17]。其中碳基材料具有比表面积大,化学组分和结构可调,经济环保等优势,吸引研究者广泛关注。课题组前期研究发现多臂碳纳米管表面的酚羟基官能团可以还原 Fe(VI)生成高活性的 Fe(V)/Fe(IV),促进溴酚等污染物的降解^[18]。通过探究氯化铁和苯酚共同改性的生物炭活化 Fe(VI)去除阿特拉津的试验中发现,改性生物炭表面的持久性自由基和还原性官能团会诱导 Fe(VI)生成 Fe(V)/Fe(IV)和羟基自由基,强化阿特拉津的降解^[19]。不同碳基材料的物理化学性质差异可能是导致碳基材料催化 Fe(VI)体系活性位点和活性基团不同的主要因素。

最近的研究发现过渡金属(Fe,Mn)等也可以活化 Fe(VI)降解新污染物^[20-21]。与碳基材料相比,过渡金属电子传递能力更强,催化活性更好,但是过渡金属催化剂反应过程中易团聚失活,存在金属离子溶出的环境风险。将过渡金属负载到碳基材料上可以融合碳基材料和过渡金属元素的优势,提高催化剂的催化性能和稳定性^[22-24]。因此,本文通过水热-煅烧法制得了硝酸铁改性的生物炭(M-BC),构建 M-BC 活化 Fe(VI)(M-BC/Fe(VI))体系,以水环境中常检出的普萘洛尔、双酚 S、4-氯酚、卡马西平、磺胺甲噁唑为目标污染物,探究 M-BC/Fe(VI)体系对新污染物的氧化效能。通过探针/抑制剂等实验阐明了该体系主要活性物种。最后,探究了 M-BC、

Fe(VI)投加量,反应 pH 值以及天然有机物对 M-BC/Fe(VI)体系降解 SMX 效能影响,验证 M-BC/Fe(VI)体系在实际水体中的应用潜力。

1 材料和方法

1.1 试剂

实验中所用到的普萘洛尔(PPL)、双酚 S(BPS)、4-氯酚(4-CP)、卡马西平(CBZ)、磺胺甲噁唑(SMX)、硝基苯(NB)、甲基苯亚砷(PMSO)均为色谱级,购买于美国 Aldrich-sigma 公司。硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、高铁酸钾、甲醇(MeOH)、十水合四硼酸钠、腐殖酸、硝酸铁、葡萄糖、尿素均为分析纯,来自于上海国药集团。实验所用溶液由超纯水配置,高铁酸钾母液为现配现用。实验中用到的仪器主要包括:pH 计、分析天平、超纯水制备仪、水浴磁力搅拌仪,高效液相色谱仪以及紫外可见分光光度计。

1.2 M-BC 的制备

分别称取 6g 硝酸铁、3g 葡萄糖及 3g 尿素溶解于 50mL 水中,磁力搅拌 15min 后将混合溶液倒入聚四氟乙烯反应釜中,放入烘箱内保持 180℃ 反应 14h。冷却至室温,分别用超纯水和无水乙醇清洗 5 遍后,将混合物置于烘箱内 65℃ 干燥 8h;然后将获得的混合物放在管式炉中,在氮气氛围下 800℃ 条件煅烧 2h,冷却至室温后,将制备的碳材料经过研磨后过 200 目细筛制得磁性生物炭。

1.3 实验步骤

所有实验均在含有 150mL 10mmol/L 硼砂缓冲液(pH 值由 0.1mmol/L NaOH 与 HCl 溶液调控)的 250mL 锥形瓶中进行。在磁力搅拌的条件下先向缓冲液中加入一定浓度的新污染物,均匀混合后加入一定量的 M-BC 与 Fe(VI)母液起始反应。在设定的取样点取样 3mL 至含有 50 μL 1mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的离心管中淬灭,过滤后装入液相小瓶以测定污染物的浓度。在探针/抑制剂实验及天然有机物影响实验中,除了额外加入 NB、PMSO、MeOH 与腐殖酸外,其余操作与上述相同。

1.4 分析方法

实验中溶液 pH 值由雷磁 PHS-3C 型 pH 计测定。Fe(VI)母液浓度利用谱析紫外分光光度计(T6 新世纪)测定,测定波长为 510nm。PPL、BPS、4-CP、CBZ、SMX 及 NB 的浓度均利用装配 ROSC18

(4.6mm×150mm, 5μm particle size, 岛津)色谱柱的高效液相色谱仪(岛津, LC-20A)测定. 各物质所用的流动相, 比例及检测波长如表 1 所示, 其中有机相均为甲醇, 水相为 0.1% 的乙酸或甲酸水溶液, 流量为 1.0mL/min, 进样体积为 50μL.

表 1 各种新污染物所用的流动相, 比例及检测波长

Table 1 Mobile phase, proportion and detection wavelength for different emerging contaminants

有机物名称	流动相比例(A/B)	检测波长(nm)
PPL	甲醇 70%/乙酸 30%	285
BPS	甲醇 50%/甲酸 50%	260
4-CP	甲醇 70%/乙酸 30%	280
CBZ	甲醇 60%/乙酸 40%	280
SMX	甲醇 40%/乙酸 60%	270
NB	甲醇 60%/乙酸 40%	230

污染物的去除率通过公式(1)计算,

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为污染物的去除率, %; C_t 为取样时刻 t 溶液中污染物浓度, μmol/L; C_0 为污染物初始浓度, μmol/L. 文中数据为 3 次平行实验的平均值, 图中误差棒表示标准偏差.

2 结果与讨论

2.1 M-BC 表征

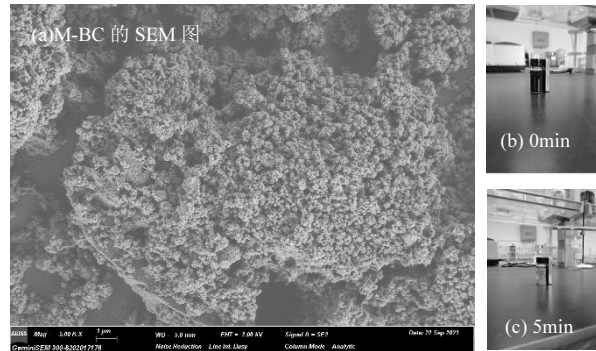


图 1 M-BC 的 SEM 图以及磁化性能测试

Fig.1 SEM image of M-BC and magnetization performance test

本实验所制备 M-BC 的形貌如图 1 所示, M-BC 的表面呈现出疏松多孔的颗粒状, 这可能是因为铁氧化物的负载. 除此之外, 进一步考察了 M-BC 的磁分离特性, 将 M-BC 与水充分混合均匀后外加磁场, 发现制备的 M-BC 能够在 5min 内快速实现固液分离, 表明 M-BC 具有一定的磁性, 反应结束后便于从水相中分离.

2.2 M-BC/Fe(VI) 体系对新污染物的降解效能

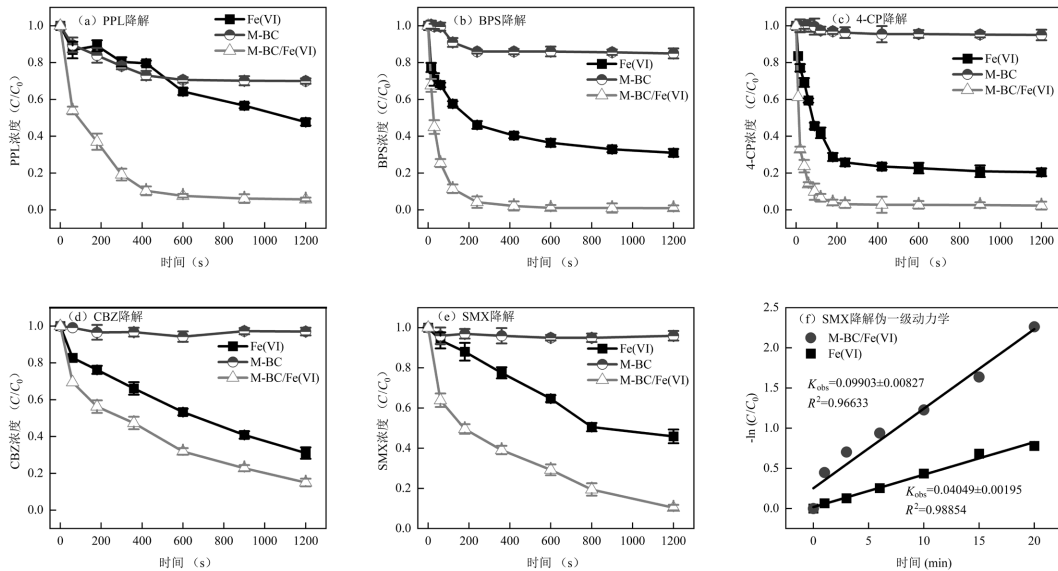


图 2 不同实验体系对各新污染物的降解效果以及降解 SMX 的伪一级反应动力学

Fig.2 Degradation efficiency of emerging pollutants by different systems and pseudo-first-order kinetic for degradation of SMX

为了探究 M-BC/Fe(VI) 体系降解新污染物的效能, 分别对 M-BC, 单独 Fe(VI) 及 M-BC/Fe(VI) 3 种体系降解不同新污染物(PPL、BPS、4-CP、CBZ 和

SMX) 的效能进行了考察, 结果如图 2 所示. 单独 M-BC(50mg/L) 对新污染的吸附去除能力不强, 在 20min 内仅能够去除 30% 的 PPL 与 15% 的 BPS, 而

对 4-CP、CBZ、SMX 基本没有吸附效果。单独 Fe(VI) (50 μ mol/L)对 5 种新污染物均有一定的去除效果,在 20min 内分别能够去除 52.4%的 PPL,69.1%的 BPS、79.6%的 4-CP、69.9%的 CBZ 及 54.1%的 SMX。相比单独 Fe(VI)体系,M-BC/Fe(VI)体系对 5 种新污染物的降解都具有明显提升。当 50 μ mol/L Fe(VI)与 50mg/L M-BC 加入到反应液中,反应 420s 后 PPL 的降解率能够从 20.4%提升至 89.7%,20min 后降解率提升至 94.4%,PPL 基本被完全去除。反应 20min 后其他污染物的去除率也分别提升至 99%(BPS)、97.7%(4-CP)、85%(CBZ)以及 89.6%(SMX)。选定 SMX 为探究的目标污染物,发现单 Fe(VI)体系及 M-BC/Fe(VI)体系对 SMX 的降解均符合伪一级反应动力学,M-BC 的加入能够使反应速率常数 k_{obs} 从 0.0405 增大至 0.1min⁻¹。由此可见,M-BC 能够显著地增强 Fe(VI)对新污染的降解效果。

2.3 反应体系活性物种探究

从目前的研究报道可知,碳基材料催化高铁酸盐降解污染物过程中可能生成高活性中间价态铁 Fe(V)/Fe(IV)以及少量的羟基自由基(\cdot OH)促进污染物的快速降解^[8,13,25]。因此,实验分别选用了 MeOH

与 PMSO 作为抑制剂,MeOH 与 \cdot OH 反应速率常数为 $1.2 \times 10^9 \sim 2.8 \times 10^9$ mol/(L·s),可以迅速地清除强化体系内的 \cdot OH,从而抑制 \cdot OH 与污染物的反应^[8]。PMSO 与体系中 Fe(V)/Fe(IV)的反应速率常数分别为 7.79×10^6 与 2.58×10^3 mol/(L·s),能够抑制 Fe(V)/Fe(IV)对污染物的降解^[26]。如图 3 所示,过量 MeOH 只能轻微抑制 SMX 的降解,而少量的 PMSO 就可以显著抑制 SMX 的降解。在 M-BC/Fe(VI)体系投加 50mmol/L 的 MeOH 后,SMX 的降解率仅仅下降了 13%,而投加 50 μ mol/L 的 PMSO,就能够使得该体系对 SMX 的降解率下降至 37.1%。上述实验结果表明 M-BC/Fe(VI)体系中 Fe(V)/Fe(IV)对 SMX 降解发挥了主要作用。尽管 MeOH 对该体系有一定的抑制作用,但是有研究发现,MeOH 对 Fe(V)/Fe(IV)也有微弱的淬灭效果,因此仅是单独的 MeOH 抑制实验并不能确定是否有 \cdot OH 参与反应^[27]。因此实验中进一步以 NB 作为 \cdot OH 的指示化合物 ($K_{\cdot OH, NB} = 4.7 \times 10^9$ mol/(L·s))^[28],考察 M-BC/Fe(VI)体系对 NB 的降解。结果如图 3 所示,单独的 Fe(VI)体系和 M-BC/Fe(VI)体系对 NB 的降解率都仅有 7%左右,这可能是由于 Fe(VI)还原产物羟基氧化铁对 NB 的吸附去除作用。

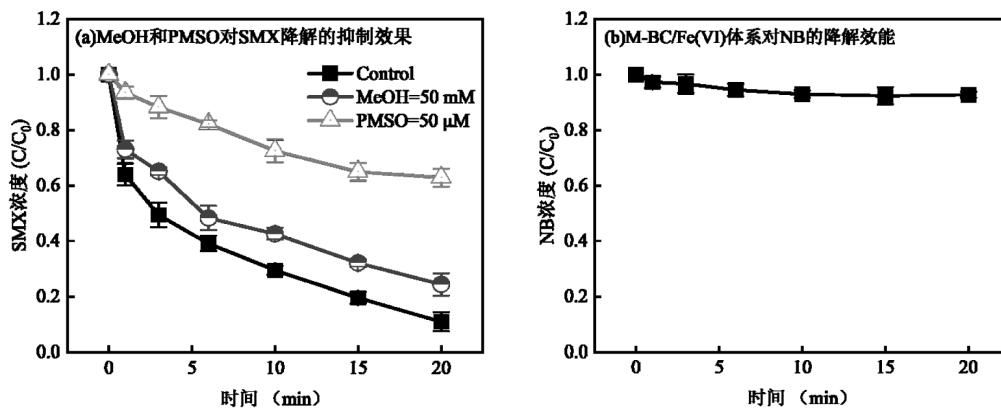


图 3 不同抑制剂的影响和探针化合物降解

Fig.3 Effects of different inhibitors and degradation of probe compounds

为了进一步探究 M-BC/Fe(VI)体系中主要活性物种,实验中考察了该体系对 PMSO 的降解效能及其产物 PMSO₂ 的生成率,结果如图 4 所示。从图中可知,M-BC/Fe(VI)体系对 PMSO 具有较好的降解效能,反应 7min 后 PMSO 浓度从 20 μ mol/L 逐渐降低到 2.75 μ mol/L,去除率达到 86%。对应的,反应体系中检测到的 PMSO₂ 的浓度也逐渐上升到 17.0 μ mol/L。

从图 4 可知,在整个降解过程中 PMSO₂ 的生成率在 0.93~1.02 之间,始终接近于 1。已有文献证实 \cdot OH 氧化 PMSO 的过程不会形成 PMSO₂ 而是生成羟基化产物,但是中间态铁 Fe(V)/Fe(IV)氧化 PMSO 时只能生成 PMSO₂。结合以上数据可知,M-BC/Fe(VI)体系快速降解新污染物的过程中,主要的活性物种是中间态 Fe(V)/Fe(IV)而不是 \cdot OH。

实验中还对反应前后 M-BC 表面官能团种类和含量进行了分析,如图 5 所示.从分析结果可知,原始的和反应后 M-BC 表面主要的官能团包括 -OH(3428 cm^{-1})、C=C 双键(1572 cm^{-1})、C-OH 酚羟基(1093 cm^{-1})和 Fe-O-H(798 cm^{-1})^[29-30].相比于原始 M-BC,反应后 M-BC 表面的 C-OH 酚羟基响应值明显变低,这说明 M-BC 表面的还原性官能团酚羟基与 Fe(VI)反应诱导生成中间态 Fe(V)/Fe(IV),促进对污染物的降解.在 Tian 等^[31]和 Cao 等^[19]的研究中也发现碳基材料表面的酚羟基可以诱导生成中间态 Fe(V)/Fe(IV).

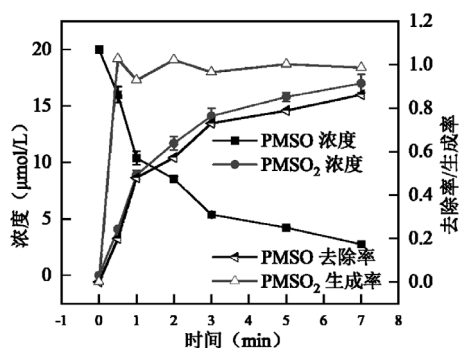


图4 M-BC/Fe(VI)体系降解PMSO过程中PMSO和PMSO₂的浓度变化及PMSO₂的生成率

Fig.4 The concentration of PMSO and PMSO₂ as well as transformation efficiency of PMSO₂ in M-BC/Fe(VI) system

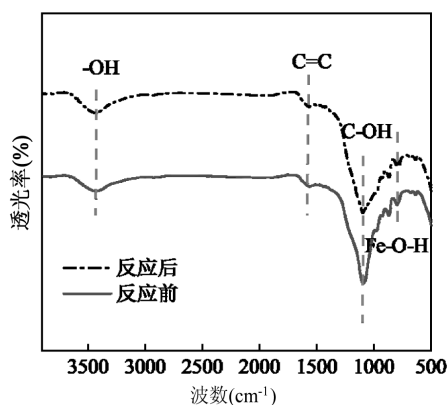


图5 反应前后 M-BC 的傅里叶红外光谱图

Fig.5 The FT-IR analysis of pristine and used M-BC

2.4 影响因素探究

2.4.1 Fe(VI)投加量对 M-BC/Fe(VI)体系降解 SMX 的影响 考察 10,25,50,100 $\mu\text{mol/L}$ 的 Fe(VI)对 M-BC/Fe(VI)体系降解 SMX 的影响.如图 6(a-b)所示,在 pH 值等于 8,固定 M-BC 投加量 50 mg/L 的情

况下,随着 Fe(VI)初始浓度的逐步增大,M-BC/Fe(VI)体系降解 SMX 的伪一级反应动力学常数 k_{obs} 分别为 0.009,0.0196,0.1,0.175 min^{-1} ,SMX 的降解率也逐步增大.尤其当 Fe(VI)投加量由 25 $\mu\text{mol/L}$ 增大到 50 $\mu\text{mol/L}$ 时,SMX 的降解率显著地从 35%提高至 89.6%.继续增大 Fe(VI)投加量至 100 $\mu\text{mol/L}$,虽然体系降解 SMX 的速率有较大提升,但对 SMX 最终降解率提升并不明显.

2.4.2 M-BC 投加量对 M-BC/Fe(VI)体系降解 SMX 的影响 根据 Fe(VI)投加量实验,在 pH 值 8 条件下固定 Fe(VI)初始浓度为 50 $\mu\text{mol/L}$,改变 M-BC 的投加量依次为 10,25,50,100 mg/L ,考察 SMX 降解效能.从图 6(c-d)可知,SMX 的去除率也随 M-BC 投加量的增加而逐渐提高,在 25 和 100 mg/L 的 M-BC 投加量下反应 20 min 后 SMX 的去除率分别为 74%和 97%,同时反应伪一级反应动力学常数 k_{obs} 也从 0.061 增大到 0.169 min^{-1} .

2.4.3 初始 pH 值对 M-BC/Fe(VI)体系降解 SMX 的影响 在 Fe(VI)氧化污染物的体系中,pH 值是极为重要的影响因素,Fe(VI)在偏酸性条件下具有较高的氧化能力与活性,但随着 pH 值增大 Fe(VI)会趋于稳定,且氧化还原电位仅有 0.72V^[32].因此,本研究考察了中碱性条件下 M-BC/Fe(VI)体系降解 SMX 的差异.如图 7 所示,单 Fe(VI)降解 SMX 时受反应 pH 值的影响非常大,在 pH 7 的情况下,反应 5 min 后 SMX 的去除率为 42%,而在 pH 8,9,10 的情况下反应 20 min 后,SMX 的去除率分别为 55%、21.2%和 18%.相比之下,M-BC/Fe(VI)体系在不同 pH 值下对 SMX 都有着较高的降解效能,在 pH 8,9,10 的情况下反应 20 min 后,SMX 的去除率分别为 90%、85%和 81%.另外,还计算了两个反应体系在不同 pH 值条件下假一级反应速率常数 (k_{obs}) 及伪一级反应速率常数的促进因子 ($k_{\text{obs M-BC/Fe(VI)}}/k_{\text{obs Fe(VI)}}$).从图 7(e)可以看出,在 Fe(VI)和 M-BC/Fe(VI)体系中, k_{obs} 都随着 pH 值的增大而呈现降低的趋势,但是加入 M-BC 后对 k_{obs} 的促进作用在碱性条件下更突出,同等条件下在 pH 7~10 的情况下,促进因子分别为 2.6、2.5、6.3 和 8.9.上述实验结果说明 M-BC 能显著提高 Fe(VI)在碱性条件下对污染物的降解效能,对环境 pH 值也有更好的适应性.

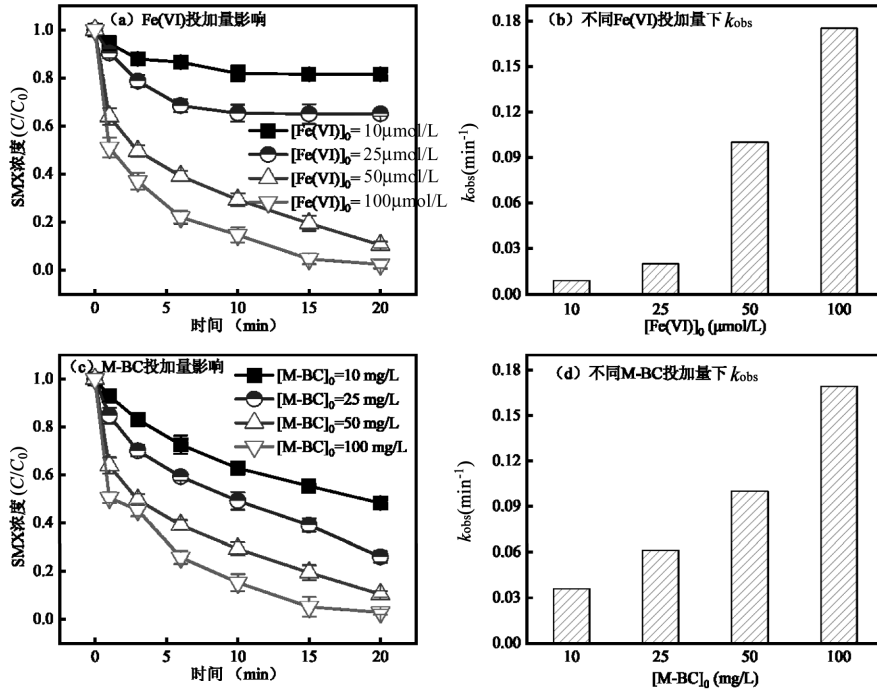


图 6 Fe(VI)和 M-BC 投加量对 M-BC/Fe(VI)体系 SMX 降解效能及伪一级反应速率常数的影响
 Fig.6 Effect of M-BC and Fe(VI) dosage on degradation efficiency of SMX and pseudo-first-order rate constant of M-BC/Fe(VI) system

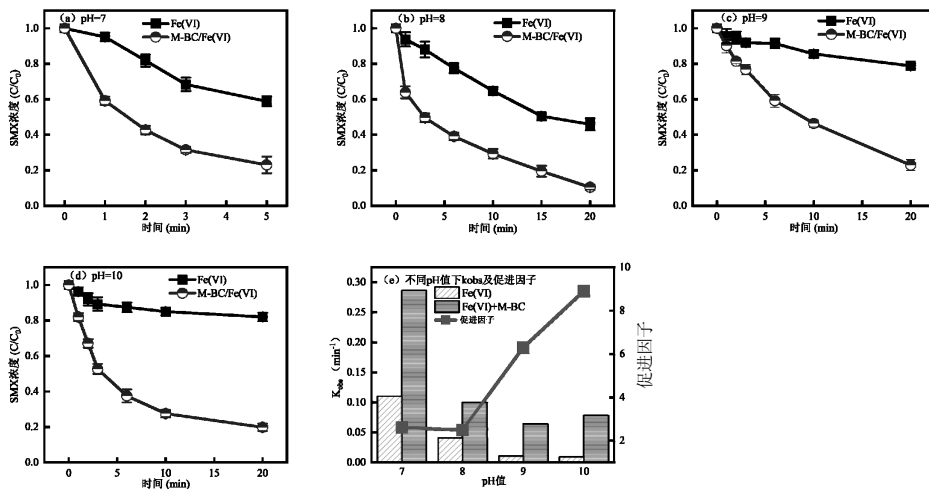


图 7 不同 pH 值下条件下 M-BC/Fe(VI)体系 SMX 的降解效能及伪一级反应速率常数
 Fig.7 Degradation efficiency and pseudo-first-order reaction rate constant of SMX in M-BC/Fe(VI) system at different pH values

2.5 M-BC/Fe(VI)体系降解天然水体中 SMX 效能

2.5.1 天然有机物对 M-BC/Fe(VI)体系降解 SMX 的影响 许多研究表明,水体中腐殖酸(HA)等天然有机体会与目标污染物竞争消耗活性氧化基团,导致污染物去除率降低^[27,33-34].因此,实验中探究了 1,5,10mg/L 的 HA 对 M-BC/Fe(VI)体系降解 SMX 的影响.结果如图 8(a)所示,当 HA 初始浓度为 1mg/L 时,M-BC/Fe(VI)体系对 SMX 的降解率不仅未被抑

制,反而略有提升,20min 内 SMX 去除率达到 100%.最近,Guo 等^[35]研究发现,HA 中存在少量酚类的富电子基团可以作为还原剂,在碱性条件下可以催化 Fe(VI)生成更多的中间价态 Fe(V)/Fe(IV),进而提高对目标污染物的去除效果.但是当 HA 的浓度增大至 5mg/L 时,过多的还原性有机质开始与 SMX 竞争 Fe(VI)与中间态 Fe(V)/Fe(IV),微弱抑制 SMX 的降解.随着 HA 初始浓度继续增大至 10mg/L,M-BC/Fe(VI)

体系对 SMX 的降解受到了明显抑制,20min 时降解率只有 48%。上述结果表明,在天然有机物浓度较大条件下,M-BC/Fe(VI)体系的氧化能力会受到抑制,但在中低浓度的天然有机物背景下 M-BC/Fe(VI)体系可以高效降解新污染物。

2.5.2 M-BC/Fe(VI)体系降解实际水体中 SMX 的效能 以济南市黑虎泉泉水和黄河水作为实际水体,进一步考察了 M-BC/Fe(VI)体系降解实际水体中 SMX 的效能,实验结果如图 8(b)所示。与配水中降解效能相比,在泉水中 M-BC/Fe(VI)体系对 SMX 的

去除率提高到 100%,而在黄河水中 SMX 的去除率降低到 83.7%。不同水体中 SMX 降解效能的差异可能是由于泉水和黄河水中天然有机物含量的不同所导致,黑虎泉泉水和黄河水中的总有机碳浓度分别为 0.85 和 4.32mg/L。泉水中少量的天然有机物可能会还原 Fe(VI)生成中间态 Fe(V)/Fe(IV),促进 SMX 的降解,而黄河水中天然有机物含量较多,会竞争消耗体系中的中间态 Fe(V)/Fe(IV),而导致 SMX 的去除率略有降低。上述实验结果表明:M-BC/Fe(VI)体系能有效去除地表水和地下水中 SMX。

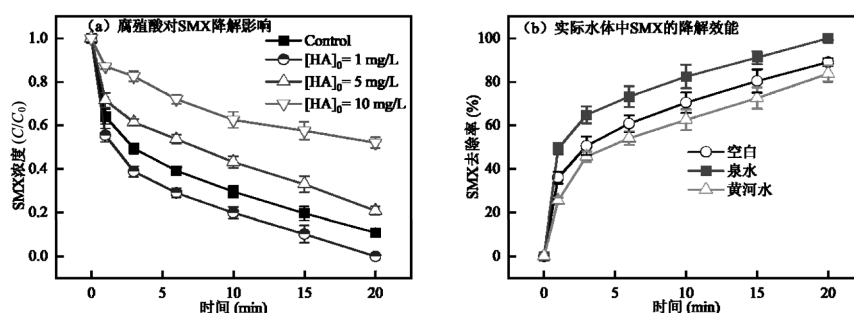


图 8 腐殖酸对 SMX 降解的影响及实际水体中 SMX 降解效能

Fig.8 Effect of humic acid on SMX degradation and SMX degradation efficiency in actual water

3 结论

3.1 与单独 Fe(VI)相比,M-BC/Fe(VI)强化体系能够高效地去除 PPL、BPS、4-CP、CBZ、SMX。通过抑制剂、探针化合物等实验证明,在 M-BC/Fe(VI)体系中主要的活性物种是中间态 Fe(V)/Fe(IV)。FT-IR 分析表明,M-BC 表面的还原性官能团酚羟基可以与 Fe(VI)反应诱导生成中间态 Fe(V)/Fe(IV)。

3.2 M-BC/Fe(VI)体系对 SMX 的降解能力随着 Fe(VI)与 M-BC 的投加量增加而增强。强化体系氧化能力在碱性条件下有一定下降,但仍然明显优于单 Fe(VI)体系,对 SMX 有较高的降解率。

3.3 HA 在初始浓度较低时对 M-BC/Fe(VI)体系降解新污染物有一定的强化效果,但在高浓度下与目标污染物竞争活性物种,降低 M-BC/Fe(VI)体系对目标污染物的降解效能。

参考文献:

[1] Shahid M K, Kashif A, Fuwad A, et al. Current advances in treatment technologies for removal of emerging contaminants from water – A critical review [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021,442:

213993.
 [2] Tran N H, Reinhard M, Gin K Y H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions—a review [J]. Water Research, 2018,133:182–207.
 [3] Saxena P, Hiwrale I, Das S, et al. Profiling of emerging contaminants and antibiotic resistance in sewage treatment plants: An Indian perspective [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,408:124877.
 [4] Archer E, Petrie B, Kaspezyk-hordern B, et al. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters [J]. Chemosphere, 2017,174:437–446.
 [5] 邵天华,贲伟伟,苏都,等.城市污水处理厂污水及污泥中典型药物及其代谢产物的定量检测 [J]. 环境科学学报, 2020,40(6):2136–2141.
 Shao T H, Ben W W, Su D, et al. Quantitative determination of typical drugs and their metabolites in sewage and sludge from municipal sewage treatment plant [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 40(6):2136–2141.
 [6] Sharma V K, Chen L, Zboril R. Review on High Valent Fe^{VI} (Ferrate): A sustainable green oxidant in organic chemistry and transformation of pharmaceuticals [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 4(1):18–34.
 [7] Sun S, Liu Y, Ma J, et al. Transformation of substituted anilines by ferrate(VI): Kinetics, pathways, and effect of dissolved organic matter [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,332:245–252.
 [8] Wu N, Liu M, Tian B, et al. A comparative study on the oxidation

- mechanisms of substituted phenolic pollutants by ferrate(VI) through experiments and density functional theory calculations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022,57:10629–10639.
- [9] Yu J, Jiao R, Sun H, et al. Removal of microorganic pollutants in aquatic environment: The utilization of Fe(VI) [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022,316:115328.
- [10] Luo M, Zhang H, Zhou P, et al. Graphite (GP) induced activation of ferrate(VI) for degradation of micropollutants: The crucial reduction role of carbonyl groups on GP surface [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,434:128827.
- [11] Wang Z, Du Y, Liu T, et al. How should we activate ferrate(VI)? Fe(IV) and Fe(V) tell different stories about fluoroquinolone transformation and toxicity changes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(10):4812–4823.
- [12] Zhang X, Zhu X, Li H, et al. Combination of peroxymonosulfate and Fe(VI) for enhanced degradation of sulfamethoxazole: The overlooked roles of high-valent iron species [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,453.
- [13] Zhang H, Luo M, Zhou P, et al. Enhanced ferrate(VI) oxidation of sulfamethoxazole in water by CaO₂: The role of Fe(IV) and Fe(V) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,425:128045.
- [14] Shu J, Xu X, Zhang Y, et al. Insight into the mechanism of ferrate(VI) activation by mineral zincite for carbamazepine degradation: Role of Fe(V) species and free radical induction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,473.
- [15] Shao B, Dong H, Sun B, et al. Role of ferrate(IV) and ferrate(V) in activating ferrate(VI) by calcium sulfite for enhanced oxidation of organic contaminants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(2):894–902.
- [16] Li J, Fu C, Lin Q, et al. Fe(VI) activation system mediated by a solar-driven TiO₂ nanotubes electrode for CLQ degradation: Performances, mechanisms and pathways [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023,452:131274.
- [17] Pan B, Feng M, McDonald T J, et al. Enhanced ferrate(VI) oxidation of micropollutants in water by carbonaceous materials: Elucidating surface functionality [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,398.
- [18] Sun S, Jiang J, Qiu L, et al. Activation of ferrate by carbon nanotube for enhanced degradation of bromophenols: Kinetics, products, and involvement of Fe(V)/Fe(IV) [J]. *Water Research*, 2019,156:1–8.
- [19] Cao Y, Jiang S, Kang X, et al. Enhancing degradation of atrazine by Fe-phenol modified biochar/ferrate(VI) under alkaline conditions: Analysis of the mechanism and intermediate products [J]. *Chemosphere*, 2021,285:131399.
- [20] Zhao X, Huang Z, Wang G, et al. Highly efficient utilization of ferrate(VI) oxidation capacity initiated by Mn(II) for contaminant oxidation: Role of manganese species [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023,57(6):2527–2537.
- [21] Shao B, Deng J, Dong H, et al. Iron(III)-(1,10-Phenanthroline) complex can enhance ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of organic contaminants via mediating electron transfer [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023,57(44):17144–17153.
- [22] Chen C, Chen T, Chiu K, et al. Silver particles deposited onto magnetic carbon nanofibers as highly active catalysts for 4-nitrophenol reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 315:121596.
- [23] Wang A, Ni J, Wang W, et al. MOF Derived Co-Fe nitrogen doped graphite carbon@crosslinked magnetic chitosan micro-nanoreactor for environmental applications: Synergy enhancement effect of adsorption-PMS activation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022,319:121926.
- [24] Huang K, Zhang H. Direct electron-transfer-based peroxymonosulfate activation by iron-doped manganese oxide (δ -MnO₂) and the development of galvanic oxidation processes (GOPs) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53(21):12610–12620.
- [25] Yin R, Guo W, Du J, et al. Heteroatoms doped graphene for catalytic ozonation of sulfamethoxazole by metal-free catalysis: Performances and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017,317:632–639.
- [26] Huang Z, Wang L, Liu Y, et al. Ferrate self-decomposition in water is also a self-activation process: Role of Fe(V) species and enhancement with Fe(III) in methyl phenyl sulfoxide oxidation by excess ferrate [J]. *Water Research*, 2021,197:117094.
- [27] Yang T, Wu S, Mai J, et al. Activation of ferrate(VI) by sulfite for effectively degrading iodinated contrast media and synchronously controlling I-DBPs formation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,442:136011.
- [28] Tan C, Yu W, Mei H, et al. Simultaneous removal of nitrobenzene, benzoic acid, flunixin meglumine and aspirin by CaO₂/Fe(III) system: Enhanced degradation by crystal boron [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022,303.
- [29] Zheng R, Xu Z, Qiu Q, et al. Iron-doped carbon nanotubes with magnetic enhanced Fe(VI) degradation of arsenic acid and inorganic arsenic: Role of intermediate iron species and electron transfer [J]. *Environmental Research*, 2024,244:117849.
- [30] Huang P, Zhang P, Wang C, et al. Enhancement of persulfate activation by Fe-biochar composites: Synergism of Fe and N-doped biochar [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022,303:120926.
- [31] Tian S, Wang L, Liu Y, et al. Degradation of organic pollutants by ferrate/biochar: Enhanced formation of strong intermediate oxidative iron species [J]. *Water Research*, 2020,183:116054.
- [32] 孙绍芳. Fe(VI)和 Fe(VI)/Na₂SO₃ 体系氧化胺类污染物效能与机理 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2018.
Sun S F. Efficiency and mechanism of oxidizing amine pollutants in Fe(VI) and Fe(VI)/Na₂SO₃ systems [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [33] Fan J, Ding Z, Zhao Z, et al. Degradation of p-arsanilic acid and simultaneous in-situ removal of arsenic species with ferrate(VI): Kinetics, intermediate and degradation pathway [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,350:453–462.
- [34] Dong H, Qiang Z, Liu S, et al. Oxidation of iopamidol with ferrate (Fe(VI)): Kinetics and formation of toxic iodinated disinfection by-products [J]. *Water Research*, 2018,130:200–207.
- [35] Guo B, Wang J, Sathiyar K, et al. Enhanced oxidation of antibiotics by ferrate mediated with natural organic matter: Role of phenolic moieties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023,57(47):19033–19042.
- 作者简介:** 邱 琪(1994-),女,辽宁本溪人,实验师,博士研究生,主要从事水污染控制新技术方面的研究.发表论文 10 余篇. stu_qiuq@ujn.edu.cn.