

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2024.033



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



复合水凝胶衍生的零价铜催化剂高效活化过硫酸盐降解氯酚

刘权, 刘子帆, 岳彩良, 刘福强
(南京大学环境学院, 南京 210023)

摘要:过渡金属/碳复合催化剂能高效活化过硫酸盐(PMS)降解有机污染物。通过简单的热解法成功将吸附 Cu(II) 的复合水凝胶吸附剂转化为零价铜/碳复合催化剂(C-Cu), 该催化剂能高效活化 PMS 并快速降解 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)。在 pH 值为 5、C-Cu 投加量为 5 mg、PMS 浓度为 0.20 g/L 的条件下, 5 min 内可完全去除 0.1 mmol/L 的 2,4-DCP, 反应动力学常数达 3.434 2 min^{-1} , 较已报道的金属氧化物催化剂提高 3 个数量级。在满足《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 一级排放标准的条件下, C-Cu 可在柱状动态反应器中稳定运行 81.3 h。在 pH 值为 5~9、常规无机盐和天然有机质共存的条件下, C-Cu/PMS 体系对 2,4-DCP 的降解未受到明显抑制, 表现出良好的环境耐受性。同时, 该体系对多种氯酚类污染物均具有优异的去除效果。活性物种淬灭实验及电子顺磁共振波谱(EPR)测试结果一致, 表明零价铜作为 PMS 的活化位点, 可产生大量 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 。液相色谱-质谱联用分析结果表明, 2,4-DCP 通过脱氯、开环等过程实现降解与矿化。

关键词:水凝胶; 过硫酸盐; 零价铜; 氯酚; 催化

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 2096-6717(2026)03-0217-11

Zero-valent copper catalysts derived from composite hydrogels efficiently activate persulfate for the degradation of chlorophenols

LIU Quan, LIU Zifan, YUE Cailiang, LIU Fuqiang

(School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, P. R. China)

Abstract: Transition metal/carbon composite catalysts can effectively activate persulfate (PMS) to degrade organic pollutants. In the present study, a simple pyrolysis technique was used to effectively transform a composite hydrogel adsorbent loaded with Cu(II) into a zerovalent copper/carbon composite catalyst (C-Cu), which efficiently activated PMS and rapidly degraded 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP). Under conditions of pH=5, a C-Cu dosage of 5 mg, and PMS concentration of 0.20 g/L, 2,4-DCP (0.1 mmol/L) was completely removed within 5 minutes, with a reaction kinetic constant as high as 3.434 2 min^{-1} , which was 3 orders of magnitude higher than those of reported metal oxides. In compliance with the *Integrated Wastewater Discharge Standard* (GB 8978—1996) Grade I, C-Cu could stably operate for 81.3 hours in a dynamic column reactor.

收稿日期: 2024-02-28

基金项目: 十二五水专项课题(2014ZX07204-008)

作者简介: 刘权(1999-), 男, 主要从事重金属吸附研究, E-mail: liuquan21250065@163.com。

刘福强(通信作者), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: lfq@nju.edu.cn。

Received: 2024-02-28

Foundation item: Special Project of Water in the 12th Five-Year Plan (No. 2014ZX07204-008)

Author brief: LIU Quan (1999-), main research interest: heavy metal adsorption, E-mail: liuquan21250065@163.com.

LIU Fuqiang (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: lfq@nju.edu.cn.

Under the coexistence conditions of $\text{pH}=5-9$, conventional inorganic salts, and natural organic matter, the degradation of 2, 4-DCP in the C-Cu/PMS system was not significantly inhibited, demonstrating good environmental tolerance. Moreover, the C-Cu/PMS system showed superior removal performance for various chlorophenol pollutants. Quenching experiments of active species and EPR results consistently indicated that zerovalent copper acts as the active site for PMS activation, generating a large amount of $^1\text{O}_2$ and $\cdot\text{O}_2^-$. LC-MS analysis results suggested that 2, 4-DCP underwent processes such as dechlorination and ring-opening to achieve degradation and mineralization.

Keywords: hydrogel; persulfate; zero-valent copper; chlorophenol; catalysis

吸附法是处理重金属废水的重要方法^[1]。吸附剂通常需通过酸洗去除沉积的金属物质,以实现循环回用,该再生过程成本较高,且产生的酸洗废水易造成严重二次污染^[2-4]。此外,受不可逆吸附过程限制,部分吸附剂难以有效再生,通常作为危险固废处理。在“双碳”背景下,焚烧、填埋等危险废物处置方式存在成本高、碳排放量大等诸多缺陷^[5-6]。相比之下,废弃物资源化利用兼具良好的环境效应与经济效益,近年来备受关注。中国最新颁布的《国务院办公厅关于加快构建废弃物循环利用体系的意见》(国办发〔2024〕7号)明确指出:构建废弃物循环利用体系是实施全面节约战略、保障国家资源安全、积极稳妥推进碳达峰碳中和、加快发展方式绿色转型的重要举措。

氯酚(Chlorophenols, CPs)具有高毒性、致癌性、难降解等特点,是水处理领域重点关注的特征污染物^[7-9]。由于传统活性污泥法难以有效去除CPs,亟需开发新型高效的CPs废水处理技术。高级氧化法可通过羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、单线态氧($^1\text{O}_2$)等活性氧物种将难降解有机污染物氧化为小分子物质,具有处理效率高、降解效果好等优势^[10]。近年来,过硫酸盐(PMS)氧化法因原料安全性高、适用范围广等优点而成为研究热点^[11-13]。因稳定性好、催化活性高,过渡金属/碳复合材料近年来被广泛应用于PMS活化降解有机污染物。研究人员通常利用石墨烯、碳纳米管等作为前体制备此类材料,但制备成本较高,制约了其大规模应用与推广^[14-16]。利用吸附剂等廉价碳材料,并通过添加金属有机框架(MOFs)等改性材料提高重金属离子富集量,进而制备过渡金属/碳复合催化剂,充分体现了“以废治废”理念^[17-19]。Chen等^[18]将吸附有金属离子的废弃生物炭吸附剂经渗硼工艺转化为磁性金属硼化物/生物炭,该材料表现出优异的催化析氧活性。Fu等^[19]采用 KMnO_4 活化橡胶籽壳废弃物制备 MnO_x 修饰的多孔生物炭,用于吸附Cu(II)离子,再将该吸附剂构建为Cu-Mn双金属催化剂,实现对糠醛的高效选择性加氢。然而,此类催化剂

的制备过程普遍存在流程复杂、催化剂性能不佳等问题,使得废弃吸附剂的处理仍面临挑战。

笔者采用热解碳化法替代传统酸洗再生法,将吸附Cu(II)的海藻酸钠基复合水凝胶转化为零价铜/生物炭复合催化剂C-Cu,并系统分析其活化PMS降解CPs的性能与作用机制,实现吸附剂的资源化利用,践行“以废治废”理念。

1 材料与方 法

1.1 实验材料与仪器

实验试剂:4-氯苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$, 4-CP)、2, 4-二氯苯酚($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$, 2, 4-DCP)、2, 4, 6-三氯苯酚($\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}$, 2, 4, 6-TCP)、三水合硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、二水合氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、海藻酸钠($(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na})_n$, SA)、30%聚丙烯酸钠水溶液($(\text{C}_3\text{H}_3\text{NaO}_2)_n$, PAA)、硫酸钠(Na_2SO_4)、氯化钠(NaCl)、碳酸钠(Na_2CO_3)、2-甲基咪唑($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$)均为分析纯,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲醇(CH_4O)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, EtOH)、叔丁醇($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, TBA)、对苯醌($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, PBQ)、L-组氨酸($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$, LH)、硝酸钠(NaNO_3)、氢氧化钠(NaOH)、N,N-亚甲基双(丙烯酰胺)($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$, MBA)、过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、盐酸(HCl)、硝酸(HNO_3)均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;腐殖酸($\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_6$, HA)、六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、十六烷基三甲基溴化铵($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, CTAB)、过硫酸氢钾($\text{K}_5\text{H}_3\text{S}_4\text{O}_{18}$, PMS)均为分析纯,购于上海麦克林生化科技股份有限公司。

实验仪器:液相色谱-质谱联用仪(Agilent QTOF, 安捷伦科技有限公司, LC-MS);电感耦合等离子体发射光谱仪(Avio 500, 美国珀金埃尔默公司, ICP-OES);扫描电子显微镜(Regulus 8100, 日本Hitachi, SEM);透射电子显微镜(Tecna F20, 美国FEI公司, TEM);高效液相色谱仪(LC-2040C, 日本岛津公司, HPLC);离子色谱仪(AQUION RFIC, 美国赛默飞公司, IC);总有机碳分析仪(Multi N/C 3100, 德国耶拿分析仪器公司, TOC);

全自动快速比表面积与孔隙度分析仪(Nova 4000e, 美国康塔仪器有限公司, BET);电子自旋共振波谱仪(Magnettech ESR5000, 德国布鲁克公司, ESR);X射线衍射仪(SmartLab SE, 日本Rigaku, XRD);管式炉(TL 1200, 南京博蕴仪器科技有限公司);X射线光电子能谱仪(Nexsa, 美国赛默飞公司, XPS)。

1.2 吸附剂和衍生催化剂的制备

1.2.1 吸附剂的制备

将25 g质量分数为2%的SA溶液、10 g质量分数为25%的PAA溶液、15 g水、50 mg MBA和25 mg $K_2S_2O_8$ 混合均匀,得到溶液A。称取50 mg ZIF-67加入10 mL溶液A中,超声至固体完全分散,得到溶液B^[20]。分别用注射器将溶液A和B缓慢滴入质量分数为5%的 $CaCl_2$ 溶液中,搅拌3 h,得到凝胶微粒SA-PAA和SA-PAA-ZIF-67,并采用甲醇与水交替洗涤3次,每次洗涤30 min。

1.2.2 催化剂的制备

分别称取2.500 g SA-PAA和SA-PAA-ZIF-67置于两个500 mL烧瓶中,加入400 mL初始pH值为5.0(用 HNO_3 和 $NaOH$ 溶液调节)、初始浓度为1.0 mmol/L的 $Cu(NO_3)_2$ 溶液,在温度为298 K的振荡箱中以160 r/min转速反应24 h。将饱和吸附Cu(II)的SA-PAA和SA-PAA-ZIF-67冷冻干燥。冻干后的凝胶在 N_2 气氛、1 073 K下煅烧2 h,制得催化剂C-Cu-0和C-Cu,具体制备流程如图1所示。

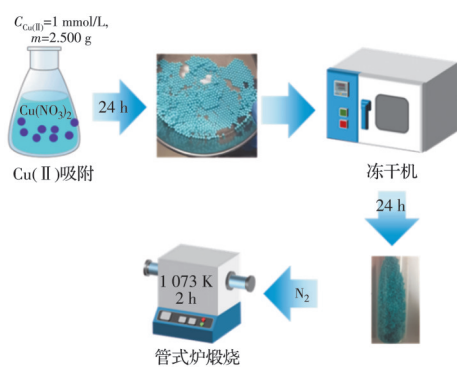


图1 催化剂的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of catalysts

1.3 实验方法

1.3.1 静态降解实验

CPs降解实验在150 mL的锥形瓶中进行,反应温度为298 K;CPs和PMS储备液浓度分别为0.1 mmol/L和20.0 g/L。具体操作如下:将50 mL CPs溶液倒入锥形瓶,投加5 mg催化剂,超声5 min至分散均匀,搅拌15 min后再加入0.5 mL PMS储备液。在0、0.5、1、2、3、4、5 min时分别取0.5 mL

反应液与1.0 mL甲醇混合,进行淬灭脱附;5 min后经0.22 μm 聚四氟乙烯膜过滤,收集于棕色液相色谱进样瓶内,用于后续测试。

1.3.2 活性物种淬灭实验

分别以EtOH、TBA、PBQ、LH作为 $SO_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot OH$ 、 $\cdot OH$ 、 $O_2^{\cdot-}$ 、 1O_2 的淬灭剂,考察各淬灭剂对2,4-DCP降解效率的影响。实验步骤如下:向含有0.10 g/L催化剂的2,4-DCP溶液中加入定量淬灭剂并分散均匀,再加入PMS溶液引发反应;其余实验操作同静态降解实验。

1.3.3 动态催化实验

搭建如图2所示的柱状动态反应器,为确保催化剂高度分散,以脱脂棉为载体装填催化剂。分别将80 mg/L的PMS溶液和8.15 mg/L的2,4-DCP溶液泵入反应器,使二者在上端充分混合后流经反应柱并引发反应,装置水力停留时间为47.1 min。

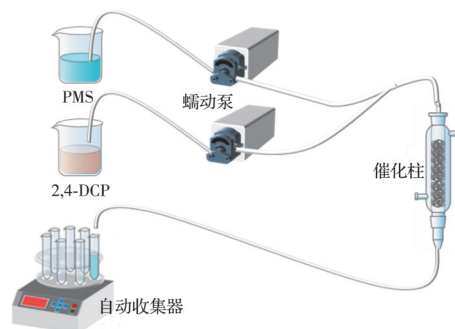


图2 柱状动态反应器示意图

Fig. 2 Diagram of dynamic cylindrical reactor

1.4 测试方法

CPs浓度采用HPLC测定,使用C18色谱柱,柱温为313 K,流速为1.0 mL/min。其中,针对4-CP的检测方法为:流动相为甲醇/水(体积比7:3),检测波长为281 nm,保留时间约8.0 min;针对2,4-DCP的检测方法为:流动相为甲醇/水(体积比3:1),检测波长为287 nm,保留时间约8.0 min;针对2,4,6-TCP的检测方法为:流动相为甲醇/水(体积比4:1),检测波长为289 nm,保留时间约7.6 min。

2 结果与讨论

2.1 Cu(II)载量对催化性能的影响

2.1.1 吸附剂的优选

为研究金属载量对催化剂性能的影响,首先考察SA-PAA和SA-PAA-ZIF-67的重金属吸附性能。采用ICP-OES测定溶液中Cu(II)的初始浓度与平衡浓度,并根据式(1)计算平衡吸附量 Q_e 。

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

式中: Q_e 为吸附质平衡吸附量,mmol/g; C_0 、 C_e 分别

为吸附质在液相中的初始浓度与平衡浓度, mmol/L; V 为吸附溶液体积, L; m 为吸附剂质量, g。

如表 1 所示, SA-PAA-ZIF-67 对 Cu(II) 的吸附量高于多数生物质吸附剂, 且高于 SA-PAA, 表明 ZIF-67 的引入有效提升了凝胶对 Cu(II) 的吸附性能。

表 1 SA-PAA、SA-PAA-ZIF-67 与已报道吸附剂对 Cu(II) 的吸附性能比较

Table 1 Comparison of adsorption properties of SA-PAA, SA-PAA-ZIF-67 and reported adsorbents for Cu(II)

吸附剂	投加量/ (g/L)	Cu(II)/ (mg/L)	吸附量/ (mmol/g)	参考 文献
PVA/SA@ZIF-9	1.0	50.0	1.547	[21]
Cu(II)-p(PEI/HEA)	2.0	64.0	0.625	[22]
poly(AMPS-co-VI)-g-GT	1.0	20.0	1.089	[23]
SA-PAA	8.3	64.0	2.086	本研究
SA-PAA-ZIF-67	8.3	64.0	2.680	本研究

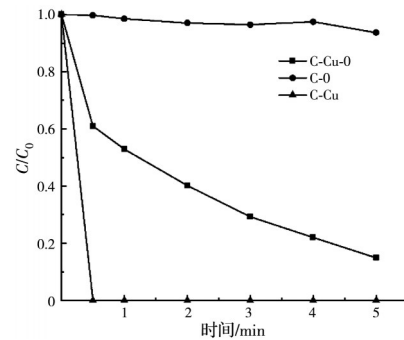
2.1.2 催化剂的优选

以 2,4-DCP 为特征污染物, 考察 C-Cu-0/PMS 与 C-Cu/PMS 体系对 2,4-DCP 的降解性能。由图 3 可知, C-Cu/PMS 体系的降解效果显著优于 C-Cu-0/PMS 体系。由于 SA-PAA-ZIF-67 对 Cu(II) 的吸附量更高, 其负载的铜含量高于 SA-PAA, 进而使其衍生得到的 C-Cu 催化性能优于 C-Cu-0。因此, 选用 C-Cu 用于后续研究。

2.2 催化剂 C-Cu 的表征结果

2.2.1 SEM 及 TEM 表征

如图 4(a) 所示, C-Cu 表面具有丰富的孔结构,



注: 反应条件为催化剂质量浓度 0.1 g/L, PMS 质量浓度 0.20 g/L, 2,4-DCP 浓度 0.1 mmol/L, 溶液 pH 值 7.0。

图 3 催化剂优选

Fig. 3 Optimization of catalysts

可显著增大与污染物的接触面积, 有利于提升催化性能。如图 4(b) 所示, 通过 X 射线能谱 (EDS) 分析催化剂表面元素组成, 结果显示 Cu 物种在催化剂表面均匀分布, 说明载铜吸附剂碳化成功, Cu 物种得到有效保留且分散性良好。如图 4(d) 所示, 在 C-Cu 的高分辨透射电镜 (HRTEM) 图像中可观察到大量晶格条纹分布于催化剂表面, 其中晶格间距为 0.173、0.244 nm 的条纹分别对应单质 Cu 的 (200) 晶面和 CaO 的 (200) 晶面。

2.2.2 BET 表征

通过 BJH 孔径分布曲线分析 C-Cu 的孔径结构。孔径分布如图 4(e) 所示, C-Cu 中主要存在 0.4~0.8 nm 的微孔和 5.0~12.0 nm 的介孔。C-Cu 的比表面积、总孔容和平均孔径分别为 120.018 m²/g、0.257 cm³/g 和 8.529 nm, C-Cu 具有较大的比表面积和丰富的孔结构。

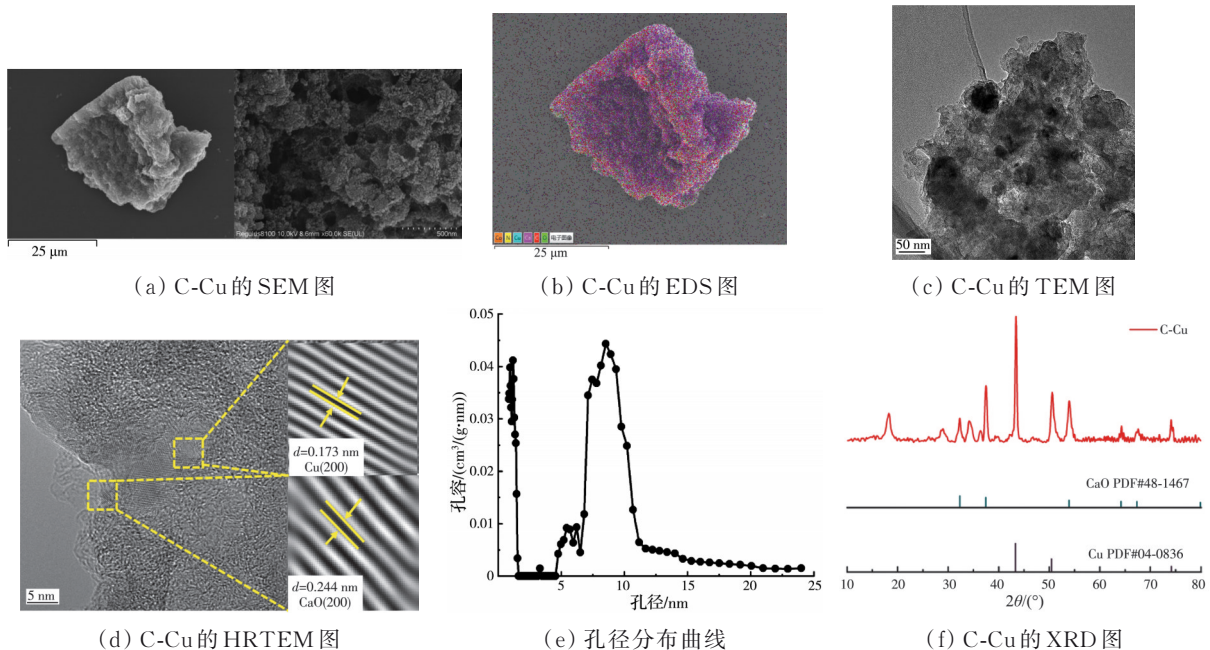


图 4 化学组成和形貌分析

Fig. 4 Composition and morphology analysis

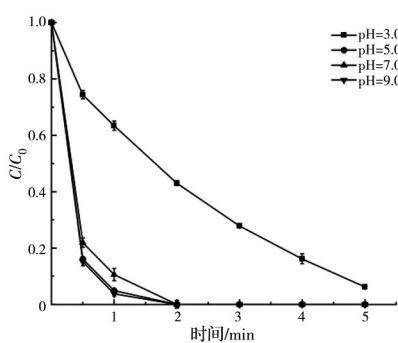
2.2.3 XRD表征

用XRD表征C-Cu的晶体结构与化学组成,结果如图4(f)所示。C-Cu催化剂在 43.3° 、 50.4° 、 74.1° 和 89.9° 处出现特征衍射峰,分别对应单质Cu的(111)、(200)、(220)和(311)晶面(PDF#04-0836),表明C-Cu催化剂中负载的Cu主要以单质形式存在。这一现象主要归因于高温热解下产生的挥发性物质(如 H_2 、 CO 、 $C_xH_yO_z$ 等)以及生物炭的强还原性,可将Cu(II)转化为 $Cu^{0[24]}$ 。同时,C-Cu的XRD谱图在 32.3° 、 37.4° 、 53.9° 、 64.2° 、 67.3° 和 79.9° 处出现新的特征衍射峰,分别对应CaO的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)和(400)晶面(PDF#48-1467),表明海藻酸钠水凝胶中的Ca元素经过煅烧后以CaO的形式存在于催化剂中。为证实Ca元素及碳基底对C-Cu催化性能的贡献,采用未吸附Cu(II)的水凝胶直接煅烧制备C-0材料,将其用于2,4-DCP降解实验。结果如图3所示,5 min内C-0对2,4-DCP的降解率仅6.37%,表明Ca元素与碳基底对C-Cu催化性能的贡献较小。综上所述,制备的催化剂主要包含单质Cu和CaO两种晶体结构,且结晶化程度较高。

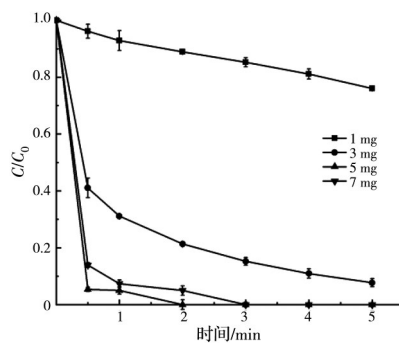
2.3 C-Cu/PMS催化性能

2.3.1 实验参数优化

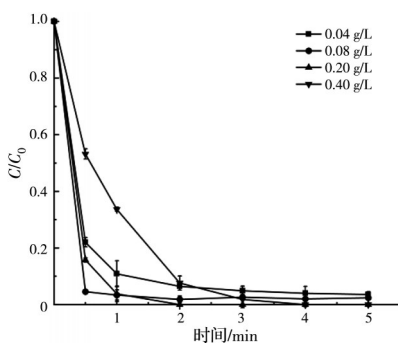
以2,4-DCP为目标污染物,研究pH值、催化剂投加量、PMS浓度以及2,4-DCP初始浓度对C-Cu/PMS体系降解效果的影响,以确定最佳反应条件。如图5(a)所示,当初始pH值为5~9时,2,4-DCP均在5 min内实现完全降解;当pH值降至3时,2,4-DCP的降解速率受到显著抑制,这可能是由于溶液中的 H^+ 与PMS(HSO_5^-)发生反应,导致体系催化活性下降^[25]。如图5(b)所示,随着C-Cu投加量的增加,2,4-DCP的降解效率逐渐升高,这是因为较高的催化剂投加量可为反应提供更多活性位点^[26];当C-Cu投加量为5 mg时,C-Cu/PMS体系对2,4-DCP的降解效果最佳。如图5(c)所示,随着PMS浓度的升高,2,4-DCP的降解效率先上升后下降。当PMS的质量浓度为0.20 g/L时,2,4-DCP的降解效率最高。进一步提高PMS质量浓度,2,4-DCP的降解效率反而下降,主要是因为过量的PMS会发生自分解,进而抑制2,4-DCP的降解^[27]。如图5(d)所示,当2,4-DCP的初始质量浓度升高时,会导致反应体系中自由基数量不足,C-Cu/PMS体系对其的降解速率也随之降低^[28]。综上所述,确定C-Cu/PMS体系降解



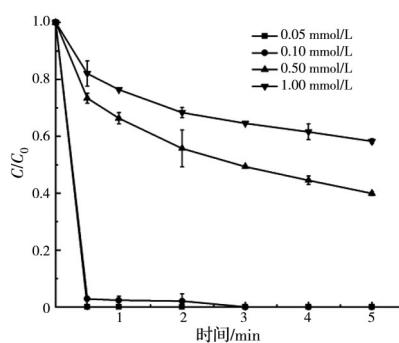
(a) 初始pH值对2,4-DCP降解的影响



(b) C-Cu投加量对2,4-DCP降解的影响



(c) PMS浓度对2,4-DCP降解的影响



(d) 初始浓度对2,4-DCP降解的影响

注:(a)反应条件为C-Cu质量浓度0.1 g/L,PMS质量浓度0.20 g/L,2,4-DCP浓度0.1 mmol/L;(b)反应条件为PMS质量浓度0.20 g/L,2,4-DCP浓度0.1 mmol/L,溶液pH值7.0;(c)反应条件为C-Cu质量浓度0.1 g/L,2,4-DCP浓度0.1 mmol/L,溶液pH值7.0;(d)反应条件为C-Cu质量浓度0.1 g/L,PMS质量浓度0.20 g/L,溶液pH值7.0。

图5 C-Cu/PMS对2,4-DCP降解的实验参数优化

Fig. 5 Optimization of experimental parameters for 2,4-DCP degradation by C-Cu/PMS Reaction conditions

2,4-DCP的最佳反应条件:pH为5、C-Cu催化剂投加量为5 mg、PMS质量浓度为0.20 g/L、2,4-DCP初始浓度为0.1 mmol/L。

2.3.2 性能比较

表2比较了基于C-Cu体系与其他PMS体系对

2,4-DCP的降解性能。由表2可知,C-Cu/PMS体系可在较低催化剂及PMS投加量下表现出优异的2,4-DCP去除率,且其降解速率常数较其他体系提高3个数量级。

表2 C-Cu与已报道PMS体系降解2,4-DCP的性能比较

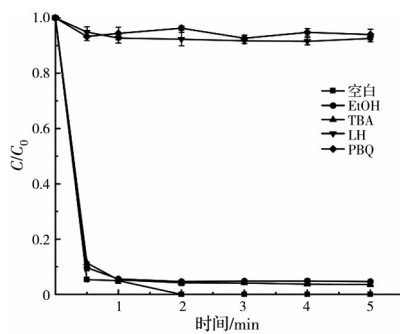
Table 2 Comparison of the performance of C-Cu and PMS system in the degradation of 2,4-DCP

催化剂	催化剂质量浓度/(g/L)	2,4-DCP质量浓度/(mg/L)	PMS质量浓度/(g/L)	去除率/%	k/min^{-1}	参考文献
pyrite	1.00	10.0	0.50	98.0	0.000 2	[29]
FeCo ₂ O ₄	0.06	100.0	1.00	95.8	0.000 4	[30]
ZnO/ZnMn ₂ O ₄	0.40	15.0	0.40	86.0	0.002 5	[31]
nZVC	0.05	5.0	0.14	100.0	1.855 0	[32]
C-Cu	0.10	16.3	0.20	100.0	3.434 2	本研究

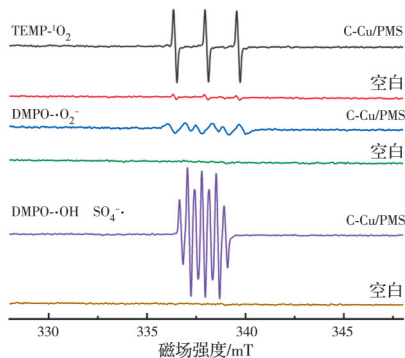
2.4 C-Cu/PMS催化机制

2.4.1 活性物种探究

通过系列活性物种淬灭实验确定C-Cu/PMS体系中的活性物种。如图6(a)所示,PBQ和LH对2,4-DCP的降解起抑制作用,表明¹O₂和·O₂⁻均参与了2,4-DCP的降解。



(a) 淬灭剂对2,4-DCP降解的影响



(b) EPR谱图

注:反应条件为C-Cu质量浓度0.1 g/L、PMS质量浓度0.20 g/L、2,4-DCP浓度0.1 mmol/L、溶液pH值7.0

图6 C-Cu/PMS体系活性物种的探究

Fig. 6 Exploration of active species in the C-Cu/PMS system

通过EPR进一步证实C-Cu/PMS体系中¹O₂和·O₂⁻的产生。如图6(b)所示,该体系中可清晰观察到TEMP-¹O₂和DMPO-·O₂⁻的特征信号,表明

C-Cu活化PMS过程中会生成¹O₂和·O₂⁻,与上述活性物种淬灭实验结果一致^[33-35]。在水相中以DMPO为自选捕获剂,投加C-Cu后可检测到典型强度比为1:2:1:2:1:2:1的DMPOX七线峰^[36];同时,未检测到SO₄⁻·和·OH的特征信号峰。根据文献分析,以¹O₂为主导的催化反应中通常检测到DMPOX信号峰^[37],这可能是¹O₂的氧化作用所致。

2.4.2 XPS分析

通过XPS谱图对比分析C-Cu反应前后各元素的化学状态。如图7(a)所示,C-Cu主要由C、O、Cu、Ca组成,与EDS结果一致。如图7(b)所示,O 1s光谱在反应前卷积为两个特征峰(533.2、532.4 eV),分别归属于吸附氧(O_{ads}, 75.22%)和表面氧(O_{surf}, 24.78%)。反应后,O_{ads}比例降低至22.07%,O_{surf}比例升高至64.87%,并且出现了晶格氧(O_{latt}, 13.06%)的特征峰(530.2 eV),说明反应过程中C-Cu发生部分氧化^[33, 38-39]。此外,如图7(c)所示,反应后Cu⁰对应的932.9、953.2 eV结合能峰强度从77.46%降至50.62%,而Cu²⁺对应的934.9、955.0 eV结合能峰强度由22.54%升至49.38%,表明Cu⁰在反应过程中被部分氧化为Cu²⁺^[39-40]。

2.4.3 2,4-DCP降解路径分析

通过LC-MS进一步分析2,4-DCP的降解路径,结果如图8所示。部分2,4-DCP被¹O₂和·O₂⁻脱氯生成邻氯苯酚和对氯苯酚($m/z=127$),并进一步氧化生成相应的苯二醇($m/z=109$);此外,部分2,4-DCP被¹O₂和·O₂⁻转化为2-氯苯二醇和4-氯苯二醇($m/z=144$),芳环断裂后生成马来酸($m/z=115$)和丁酸($m/z=88$)等低分子量有机酸;2,4-DCP还可与Cl·发生二次氧化生成2,4,6-TCP,随后2,4,6-TCP受到¹O₂和·O₂⁻攻击,氯原子被羟基取代,生成6-氯苯-1,2,4-三醇、5-氯苯-1,2,3-三醇、3,5-二氯苯-1,2-二醇和2,6-二氯苯-1,4-二醇。随着反应的持续进

行,芳环逐步断裂并最终实现矿化^[41-44]。

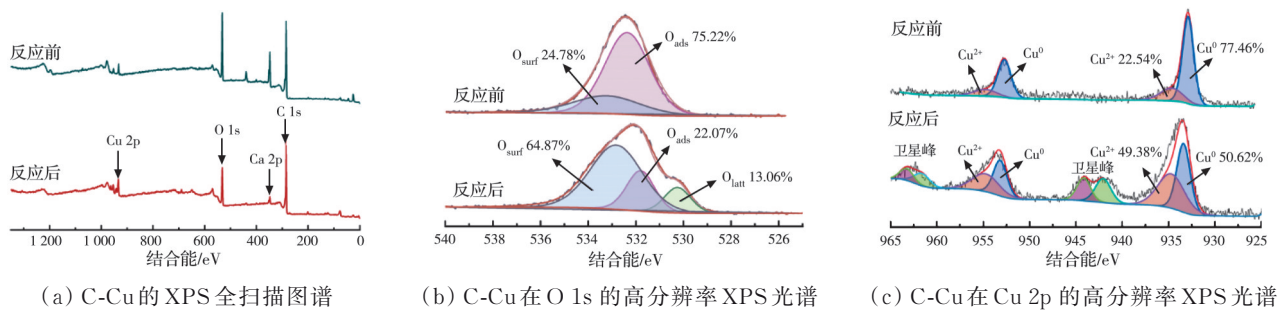


图7 C-Cu的XPS谱图

Fig. 7 XPS spectra of C-Cu

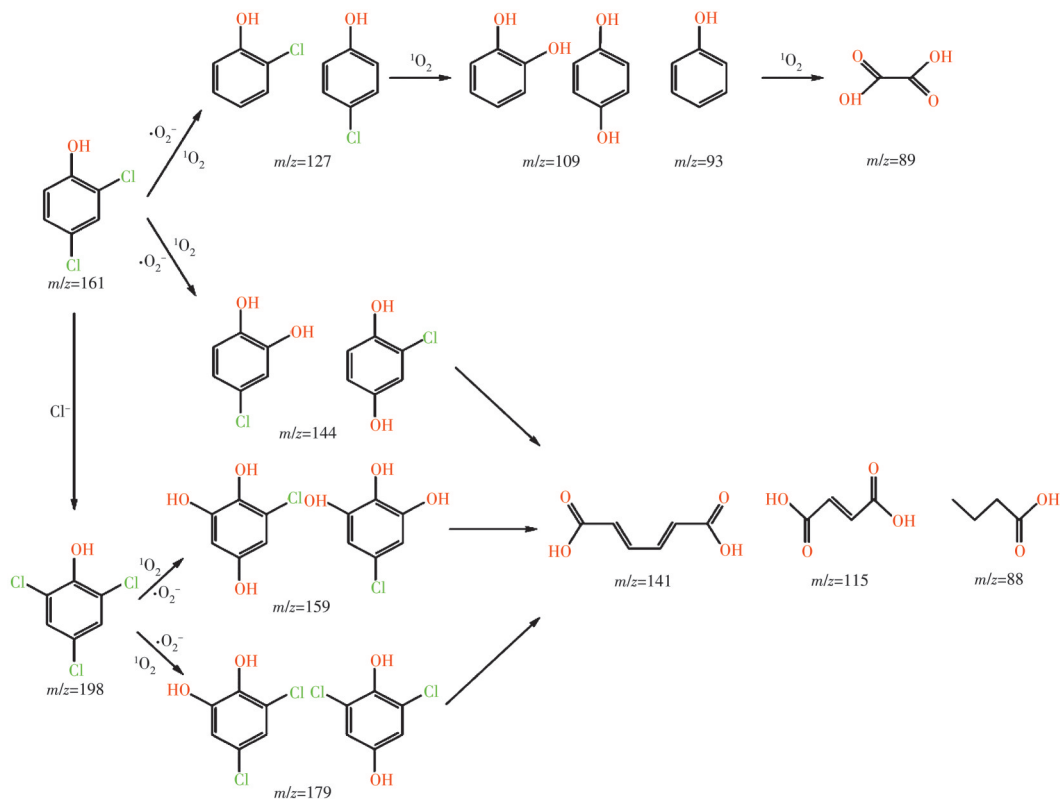
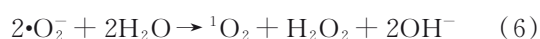
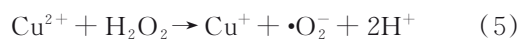
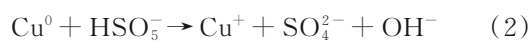


图8 C-Cu/PMS催化降解2,4-DCP的可能路径

Fig. 8 Possible catalytic degradation pathway of 2,4-DCP by C-Cu/PMS

2.4.4 C-Cu/PMS体系主导作用机制

根据上述结果,提出C-Cu/PMS体系降解CPs的主导作用机制。首先,Cu⁰与PMS可通过式(2)、式(3)反应生成Cu²⁺和·O₂⁻;同时,PMS可通过式(4)水解生成H₂O₂,Cu²⁺通过式(5)将H₂O₂分解为·O₂⁻;·O₂⁻通过式(6)歧化反应生成¹O₂。上述路径产生的¹O₂和·O₂⁻通过脱氯、开环等过程高效降解CPs^[38, 40, 45]。

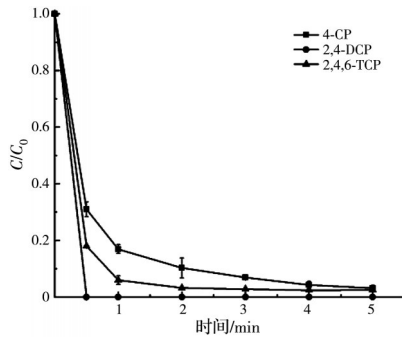


2.5 C-Cu/PMS的应用价值

2.5.1 C-Cu/PMS对CPs去除的广谱性

为验证C-Cu/PMS体系对CPs去除的广适性,选取4-CP、2,4-DCP和2,4,6-TCP三种CPs作为模型污染物,用于评估该体系的降解性能、脱氯效率和矿化能力。图9显示了C-Cu/PMS体系对不同CPs的去除效果。由图9可知,反应5 min后,4-CP、2,4-DCP和2,4,6-TCP的降解率分别为96.9%、100.0%、97.5%。表3列出了C-Cu/PMS体系对3种CPs的脱氯率与TOC去除率。由表3可知,该体系对4-CP、2,4-DCP和2,4,6-TCP的脱氯效率分别为100.0%、57.9%、32.4%。同时,反应5 min时,C-Cu/PMS体系对3种CPs的TOC去除率分别为

57.3%、28.6% 和 19.1%。可以发现,随着氯酚中氯原子数量的增加,C-Cu/PMS体系对其脱氯率和TOC去除率均呈下降趋势,主要原因是CPs中的氯原子数量越多,其化学性质越稳定,越难被降解和矿化。



注:反应条件为C-Cu质量浓度0.1 g/L,PMS质量浓度0.20 g/L,CPs浓度0.1 mmol/L,溶液pH值7.0。

图9 C-Cu/PMS对CPs去除的广谱性

Fig. 9 Universality of C-Cu/PMS for CPs removal

表3 C-Cu/PMS对CPs的脱氯率和TOC去除率

Table 3 Dechlorination efficiency and TOC removal efficiency of CPs by C-Cu/PMS

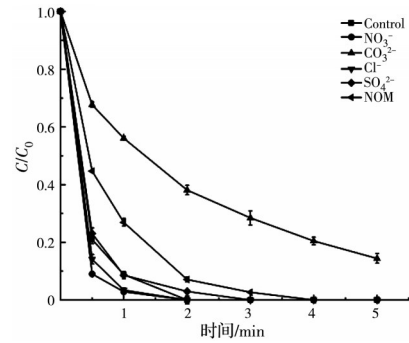
氯酚	脱氯率/%	TOC去除率/%
4-CP	100.00	57.30
2,4-DCP	57.89	28.57
2,4,6-TCP	32.39	19.13

2.5.2 无机阴离子和天然有机质耐受性

进一步探究无机阴离子和天然有机质(NOM)对C-Cu/PMS体系降解2,4-DCP的影响。如图10所示,在 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 存在条件下,2,4-DCP的降解仅受到轻微抑制;当 CO_3^{2-} 存在时,反应5 min内2,4-DCP的降解率降至85.6%,主要原因是 CO_3^{2-} 与体系中的活性自由基竞争反应位点,进而抑制2,4-DCP的降解^[46]。NOM中含有大量羧基和羟基,可通过淬灭自由基抑制污染物降解;然而在NOM存在的条件下,2,4-DCP在5 min内的降解率仍可达到100%。综上,实验结果表明,C-Cu/PMS体系对无机盐离子与NOM均具有良好的耐受性。

2.5.3 稳定性

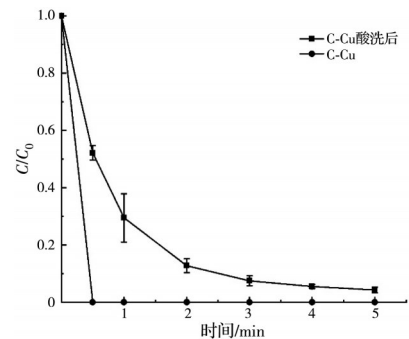
采用0.1 mmol/L的HCl对C-Cu催化剂酸洗24 h,将酸洗后的催化剂用水洗涤至中性,探究其催化性能,结果如图11所示。酸洗后的C-Cu对2,4-DCP仍保持良好的降解速率,5 min内降解率仅下降4.23%;同时经ICP-OES测定,反应后溶液中Cu(II)浓度为0.17 mg/L,虽存在少量Cu(II)溶出,但溶出量较低,表明催化剂具有良好的稳定性。



注:反应条件为C-Cu质量浓度0.1 g/L,无机阴离子浓度10.0 mmol/L,NOM质量浓度5.0 mg/L,PMS质量浓度0.20 g/L,2,4-DCP浓度0.1 mmol/L,溶液pH值7.0。

图10 无机阴离子和NOM对2,4-DCP降解的影响

Fig. 10 Effects of inorganic anions and NOM on the degradation of 2,4-DCP



注:反应条件为C-Cu质量浓度0.1 g/L,PMS质量浓度0.20 g/L,2,4-DCP浓度0.1 mmol/L,溶液pH值7.0。

图11 C-Cu酸洗后对2,4-DCP的降解性能。

Fig. 11 Degradation performance of 2,4-DCP by C-Cu after acid washing

2.5.4 动态催化性能

柱状动态反应器在实际应用中可减少场地占用面积,是高级氧化技术处理实际废水时的理想选择。实验结果如图12所示,在运行的81.3 h内,该装置2,4-DCP出水浓度保持在0.60 mg/L以下,符合《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中2,4-DCP的一级排放标准。随着反应的进行,降解产生的中间产物占据催化剂表面,导致部分活性位点失

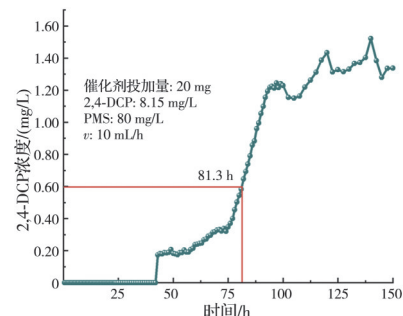


图12 C-Cu/PMS的动态催化实验运行结果

Fig. 12 Results of dynamic catalytic experiment for C-Cu/PMS

效以及降解效率下降^[47]。为验证脱脂棉和催化剂对2,4-DCP的吸附作用,分别将脱脂棉和C-Cu置于16.30 mg/L的2,4-DCP溶液中吸附30 min,并测定吸附后溶液中2,4-DCP的浓度,结果如表4所示。脱脂棉与催化剂对2,4-DCP的吸附去除率分别为3.54%和10.39%,表明吸附并非2,4-DCP去除的主要机制。

表4 C-Cu和脱脂棉对CPs的吸附作用

Table 4 Adsorption of CPs by C-Cu and absorbent cotton

吸附材料	吸附前质量 浓度/(mg/L)	吸附后质量 浓度/(mg/L)	去除率/%
脱脂棉	16.30	15.72	3.54
C-Cu	16.30	14.61	10.39

3 结论

以饱和吸附Cu(II)的SA-PAA-ZIF-67吸附剂为前体,采用煅烧法将其转换为生物炭负载零价铜复合催化剂C-Cu。所制备的C-Cu催化剂具有高孔隙度结构和较大比表面积,其富含的零价铜晶体可通过活化PMS在5 min内实现对2,4-DCP等氯酚类污染物的高效降解。在较低催化剂及PMS投加量下,反应动力学常数达 $3.434 2 \text{ min}^{-1}$,较已报道的金属氧化物提高3个数量级。在常见无机离子和天然有机质的干扰下,C-Cu/PMS体系仍可对2,4-DCP表现出优异的降解性能。在满足出水2,4-DCP质量浓度低于0.6 mg/L的条件下,C-Cu催化剂可在柱状动态反应器中稳定运行81.3 h。活性物种捕获实验与ESR表征结果的一致性表明, $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 在降解过程中发挥主导作用。LC-MS分析结果表明,C-Cu/PMS体系中氯酚类污染物主要通过开环、脱氯路径进行高效降解。

参考文献

[1] 张帆,李菁,谭建华,等.吸附法处理重金属废水的研究进展[J].化工进展,2013,32(11):2749-2756.
Zhang F, Li J, Tan J H, et al. Advance of the treatment of heavy metal wastewater by adsorption[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(11): 2749-2756. (in Chinese)

[2] Li Y H, Wang C C, Zeng X, et al. Seignette salt induced defects in Zr-MOFs for boosted Pb(II) adsorption: universal strategy and mechanism insight[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 442: 136276.

[3] Chen M W, Liu T, Zhang X B, et al. Photoinduced enhancement of uranium extraction from seawater by MOF/black phosphorus quantum dots heterojunction anchored on cellulose nanofiber aerogel[J]. Advanced

Functional Materials, 2021, 31(22): 2100106.

- [4] Tao Y, Yang B G, Wang F Y, et al. Green synthesis of MOF-808 with modulation of particle sizes and defects for efficient phosphate sequestration[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 300: 121825.
- [5] Lata S, Singh P K, Samadder S R. Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2015, 12(4): 1461-1478.
- [6] Baskar A V, Bolan N, Hoang S A, et al. Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: a review[J]. The Science of the Total Environment, 2022, 822: 153555.
- [7] Yang W J, Wu H B, Zhang C, et al. Exposure to 2, 4-dichlorophenol, 2, 4, 6-trichlorophenol, pentachlorophenol and risk of thyroid cancer: a case-control study in China[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(43): 61329-61343.
- [8] Jensen J. Chlorophenols in the terrestrial environment[J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 1996, 146: 25-51.
- [9] Sinkkonen S, Paasivirta J. Polychlorinated organic compounds in the Arctic cod liver: trends and profiles[J]. Chemosphere, 2000, 40(6): 619-626.
- [10] 徐亮,安会丽,鞠婉婷,等.高级氧化法降解有机污染物的应用及研究进展[J].辽宁大学学报(自然科学版),2023,50(2):185-192.
Xu L, An H L, Ju W T, et al. Application and research progress of advanced oxidation processes for degradation of organic pollutants[J]. Journal of Liaoning University (Natural Sciences Edition), 2023, 50(2): 185-192. (in Chinese)
- [11] Luo J C, Gao Y J, Song T H, et al. Activation of peroxymonosulfate by biochar and biochar-based materials for degrading refractory organics in water: a review[J]. Water Science and Technology, 2021, 83(10): 2327-2344.
- [12] 代朝猛,刘仟,段艳平,等.活化过一硫酸盐技术降解环境有机污染物的研究进展[J].环境科学研究,2022,35(1):141-149.
Dai C M, Liu Q, Duan Y P, et al. Activation of peroxymonosulfate for environmental organic pollutants degradation: a review[J]. Research of Environmental Sciences, 2022, 35(1): 141-149. (in Chinese)
- [13] Ghanbari F, Moradi M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 310: 41-62.
- [14] He Y Z, Wang Z W, Wang H, et al. Confinement of ZIF-derived copper-cobalt-zinc oxides in carbon frame-

- work for degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 440: 129811.
- [15] Di L, Wang T, Lu Q W, et al. Efficient PMS activation toward degradation of bisphenol A by metal-free nitrogen-doped hollow carbon spheres[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 339: 126740.
- [16] Wang Y W, Zhang J, Zhang Y F, et al. Single Fe atom-anchored manganese dioxide for efficient removal of volatile organic compounds in refrigerator[J]. *Nano Research*, 2024, 17(5): 3927-3933.
- [17] Fagieh T M, Bakhsh E M, Khan S B, et al. Alginate/Banana waste beads supported metal nanoparticles for efficient water remediation[J]. *Polymers*, 2021, 13(23): 4054.
- [18] Chen Z J, Zheng R J, Wei W F, et al. Recycling spent water treatment adsorbents for efficient electrocatalytic water oxidation reaction[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022, 178: 106037.
- [19] Fu Q L, Xu X M, Miao R R, et al. Mn-embedded porous rubber seed shell biochar for enhanced removal of copper ions and catalytic efficacy of the used adsorbent for hydrogenation of furfural[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 441: 136065.
- [20] Yang S L, Peng L, Syzgantseva O A, et al. Preparation of highly porous metal-organic framework beads for metal extraction from liquid streams[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(31): 13415-13425.
- [21] Zhang G J, Chen H Y, Yang G J, et al. Preparation of in situ ZIF-9 grown on sodium alginate/polyvinyl alcohol hydrogels for enhancing Cu (II) adsorption from aqueous solutions[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2022, 32(12): 4576-4588.
- [22] Wang J J, Li Z K. Enhanced selective removal of Cu (II) from aqueous solution by novel polyethylenimine-functionalized ion imprinted hydrogel: behaviors and mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 18-28.
- [23] Sahraei R, Sekhavat Pour Z, Ghaemy M. Novel magnetic bio-sorbent hydrogel beads based on modified gum tragacanth/graphene oxide: removal of heavy metals and dyes from water[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 142: 2973-2984.
- [24] Li R H, Huang H, Wang J J, et al. Conversion of Cu (II)-polluted biomass into an environmentally benign Cu nanoparticles-embedded biochar composite and its potential use on cyanobacteria inhibition[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 216: 25-32.
- [25] Zhu C Q, Liu F Q, Ling C, et al. Growth of graphene-supported hollow cobalt sulfide nanocrystals via MOF-templated ligand exchange as surface-bound radical sinks for highly efficient bisphenol A degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 242: 238-248.
- [26] Li R B, Huang J S, Cai M X, et al. Activation of peroxymonosulfate by Fe doped g-C₃N₄/graphene under visible light irradiation for Trimethoprim degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121435.
- [27] Wang M, Kang J, Li S Y, et al. Electro-assisted heterogeneous activation of peroxymonosulfate by g-C₃N₄ under visible light irradiation for tetracycline degradation and its mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 436: 135278.
- [28] Li Z Y, Wang F, Zhang Y M, et al. Activation of peroxymonosulfate by CuFe₂O₄-CoFe₂O₄ composite catalyst for efficient bisphenol a degradation: synthesis, catalytic mechanism and products toxicity assessment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423: 130093.
- [29] Diao Z H, Lin Z Y, Chen X Z, et al. Ultrasound-assisted heterogeneous activation of peroxymonosulfate by natural pyrite for 2, 4-dichlorophenol degradation in water: synergistic effects, pathway and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 123771.
- [30] Zhou R, Zhao J, Shen N F, et al. Efficient degradation of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solution by peroxy-monosulfate activated with magnetic spinel FeCo₂O₄ nanoparticles[J]. *Chemosphere*, 2018, 197: 670-679.
- [31] Ruan X C, Wang H, Huang F Y, et al. Degradation of 2, 4-dichlorophenol by peroxymonosulfate catalyzed by ZnO/ZnMn₂O₄[J]. *Water Environment Research*, 2024, 96(2): e10984.
- [32] Zhou P, Zhang J, Zhang Y L, et al. Degradation of 2, 4-dichlorophenol by activating persulfate and peroxomonosulfate using micron or nanoscale zero-valent copper[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 1209-1219.
- [33] Xu W C, Liang J Z, Li J H, et al. Biochar encapsulated metal nanoflowers for high efficient degradation of metronidazole via peroxymonosulfate activation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 328: 125081.
- [34] Li Y J, Zhao X G, Yan Y, et al. Enhanced sulfamethoxazole degradation by peroxymonosulfate activation with sulfide-modified microscale zero-valent iron (S-mFe₀): performance, mechanisms, and the role of sulfur species [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 376: 121302.
- [35] Gao L W, Guo Y, Zhan J H, et al. Assessment of the validity of the quenching method for evaluating the role of reactive species in pollutant abatement during the persulfate-based process[J]. *Water Research*, 2022, 221: 118730.
- [36] Duan P J, Pan J W, Du W Y, et al. Activation of peroxymonosulfate via mediated electron transfer mechanism on single-atom Fe catalyst for effective organic pollutants removal[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*,

- 2021, 299: 120714.
- [37] Li X N, Huang X, Xi S B, et al. Single cobalt atoms anchored on porous N-doped graphene with dual reaction sites for efficient fenton-like catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(39): 12469-12475.
- [38] Zhang J, Zeng H X, Bu L J, et al. Cu⁰ incorporated cobalt/nitrogen doped carbonaceous frameworks derived from ZIF-67 (Cu@Co-N-C) as PMS activator for efficient degradation of naproxen: direct electron transfer and ¹O₂ dominated nonradical mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 139989.
- [39] Zhou Y H, Yang S Y, Wang M X, et al. Fast degradation of atrazine by nZVI-Cu⁰/PMS: re-evaluation and quantification of reactive species, generation pathways, and application feasibility[J]. *Water Research*, 2023, 243: 120311.
- [40] Zhu Q Z, Chen L, Zhu T C, et al. Contribution of ¹O₂ in the efficient degradation of organic pollutants with Cu⁰/Cu₂O/CuO@N-C activated peroxymonosulfate: a Case study with tetracycline[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 342: 123064.
- [41] Zhou R, Liu S, He F R, et al. Alkylpolyglycoside modified MnFe₂O₄ with abundant oxygen vacancies boosting singlet oxygen dominated peroxymonosulfate activation for organic pollutants degradation[J]. *Chemosphere*, 2021, 285: 131433.
- [42] Zhou H Y, Sun Q, Wang X, et al. Removal of 2, 4-dichlorophenol from contaminated soil by a heterogeneous ZVI/EDTA/Air Fenton-like system[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 132: 346-353.
- [43] Lai C, Yan H C, Wang D B, et al. Facile synthesis of Mn, Ce Co-doped g-C₃N₄ composite for peroxymonosulfate activation towards organic contaminant degradation[J]. *Chemosphere*, 2022, 293: 133472.
- [44] Pan M L, Tanghu S Y, Li C, et al. Oxygen vacancy-mediated peroxydisulfate activation and singlet oxygen generation toward 2, 4-dichlorophenol degradation on specific CuO_{1-x} nanosheets[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 441: 129944.
- [45] Chen K, Zhou L, Xu W R, et al. A novel way of activating peroxydisulfate by zero-valent copper and ferrous oxide co-modified biochar to remove bisphenol A in aqueous solution: performance, mechanism and potential toxicity [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2022, 636: 118575.
- [46] Tan C Q, Dong Y J, Fu D F, et al. Chloramphenicol removal by zero valent iron activated peroxymonosulfate system: kinetics and mechanism of radical generation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1006-1015.
- [47] Zhu C Q, Nie Y, Cun F X, et al. Two-step pyrolysis to anchor ultrahigh-density single-atom FeN₅ sites on carbon nitride for efficient Fenton-like catalysis near 0 °C [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 319: 121900.

(编辑 朱备)