



硅钙源固废负载钴基催化剂活化过一硫酸盐降解双酚 A 的性能及机理

白文胜¹, 王迎庆², 苏义平^{2,✉}, 沈雪华^{2,✉}, 张作泰², 颜枫²

1. 贵州省建筑设计研究院有限责任公司, 贵阳 550081; 2. 南方科技大学环境科学与工程学院, 深圳 518055

摘要 大宗硅钙基固废的高效清洁利用一直是研究的热点, 由于其共存物相种类杂、微观结构差异大等复杂难题, 导致目前主要以建材化和筑修路等低值资源化利用为主, 缺乏市场竞争力而消纳有限, 实现硅钙基固废的绿色高值化利用至关重要。本研究以钢渣和粉煤灰等典型硅钙基固废为原料制备了钢渣源 Co@SS-CSH-700 和粉煤灰源 Co@FA-CSH-700 2 种催化剂, 用于降解污水中的双酚 A。结果表明, Co@FA-CSH-700 的结构更蓬松, 可为过一硫酸盐 (peroxy-monosulfate, PMS) 提供更多活性位点, 促进了双酚 A (bisphenol A, BPA) 降解。在 PMS/Co@SS-CSH-700 体系下, 30 min 内 BPA 的降解率均超过 99.9%, 而在 PMS/Co@FA-CSH-700 体系中, BPA 在 5 min 内即可完全降解, 展现出极高的催化效率。此外, SO₄⁻自由基是 BPA 降解的关键活性物种, 而·OH 和¹O₂的作用较小。基于上述研究, 提出了固废源负载型钴基催化剂活化 PMS 降解 BPA 的机理, 以上研究结果可为工业固废资源化制备高效催化剂并处理有机污染废水提供新的技术路径。

关键词 钢渣; 粉煤灰; 水合硅酸钙; 含钴废水; 过一硫酸盐; 双酚 A

硅钙基工业固废是我国工业固废的主要组成部分之一, 其中钢渣和粉煤灰是 2 种典型代表。我国现阶段钢渣年产出量达 1×10⁹ t 以上^[1], 粉煤灰年产出量达 7.48×10⁹ t 以上^[2], 目前钢渣和粉煤灰主流的资源化策略主要是以整体的建材化利用为主, 少量用于农业利用及矿坑回填利用等, 这几类技术虽可实现大规模消纳而实现固废减量化, 但因资源化产品价值低而缺乏市场竞争力, 同时, 低值化利用技术应用过程中, 很容易导致 2 次污染的产生, 其综合利用率仅分别为 20%~30% 和 74.7%, 导致大量的钢渣和粉煤灰堆存^[3-4], 因此, 加快推进硅钙基工业固废高值绿色利用, 解决整体建材化的运输路径限制等难题, 并协同解决目前的系列环境难题实现协同利用, 对我国可持续循环发展、环境保护具有重要意义。

同时, 近年来随着金属钴的广泛应用, 其开采、冶炼等工业制造过程中产生大量含钴废水, 尤其是核电站及其他利用核能的相关研究机构产生的含钴废水中具有中低水平的放射性, 对环境和人体造成了不可预估的危险^[5]。目前, 在含钴废水处理中, 吸附法因为操作简单、水质要求低、性能高效等特点成为主要研究方向之一^[6]。然而, 当前常用的吸附剂 (如活性炭、活性氧化铝等材料) 通常存在制备工艺复杂、成本高等缺点, 不适用于大规模工业含钴废水处理。同时, 饱和吸附后吸附剂的回收再利用技术仍亟待研究^[7]。

双酚 A (bisphenol A, BPA) 是一种重要的化工原料, 由于其单体具有良好的机械性能, 被广泛应用于生产聚碳酸酯塑料、数码产品、食品容器、玩具等产品上, 并通过市政污水处理厂、垃圾渗滤液与垃圾降解过程进入到环境中^[8]。BPA 可与雌性激素受体结合而进一步干预体内雌激素的合成、分泌、运输、代谢、活动以及消除, 会导致人体神经系统紊乱、发育异常、免疫力降低甚至诱发肿瘤^[9]。此外 BPA 还会抑制植物根生长, 引起叶片萎缩和植株矮化, 影响植物营养元素和矿物质的吸收, 干扰内源激素的分泌和光合作用^[10]。当前高级氧化法是对环境最友好、高效的 BPA 去除方法, 不仅能够对水中痕量 BPA 有良好的去除效果, 同

收稿日期: 2024-04-16 录用日期: 2024-09-10

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目 (52225407)、广东省基础与应用基础研究重大项目 (2023B0303000024) 和深圳市技术攻关重点资助项目 (KCXFZ20211020174805008, KCXFZ20230731093902006, KCXFZ20211020165004006)

第一作者: 白文胜 (1970—), 男, 研究员, 研究方向为岩土工程的勘察、设计与治理, 2630188584@qq.com, ✉通信作者: 苏义平 (1990—), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向为钙基固废改性与利用, suyip@sustech.edu.cn; 沈雪华 (1992—), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为硅铝酸盐固体废物资源化利用, shenxh@sustech.edu.cn

时也可以有效地矿化降解过程中产生的中间副产物，降低生物毒性。近年来，由于过一硫酸盐(peroxymonosulfate, PMS) 的最终产物 SO_4^{2-} 是惰性且无污染的，因而作为高级氧化法的氧化剂被广泛使用。但其对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基的活化反应通常伴随着较高的标准氧化还原电位^[1]，因此，催化剂的选择对 BPA 的降解过程具有重要影响。非均相金属催化剂，特别是钴基催化剂在活化 PMS 降解有机物的过程中表现出了良好的催化活性，负载型钴基催化剂是其中使用最广泛的一类^[2]。然而，由于钴金属的成本过高，当前负载型钴基催化剂对于载体的研究方向主要集中在纳微米级材料，对性能要求过高导致成本提升，同时，在分离回收高度分散的催化剂过程中低回收率和高运作成本也一定程度的阻碍了其实际应用。

针对我国工业固废面临的高值化综合利用技术瓶颈和含钴废水处理的迫切需求，本研究从不同硅钙基固废结构与元素组成不同出发，以 2 种典型硅钙基工业固废为例，分别采用碱激发和碱溶解-沉淀法将钢渣和粉煤灰制备为清洁、高效的固废源水合硅酸钙吸附剂，对废水中的钴离子进行处理。同时，将饱和和吸附后的材料经简单的热处理转化为环保、稳定的负载型钴基催化剂，催化降解废水中的有机污染物，以实现其绿色循环利用。本研究考察了固废源水合硅酸钙吸附钴离子后的结构、形貌以及晶相特征，重点研究了在添加 PMS 后，含钴催化剂对 BPA 的降解性能及其降解机制。本研究可为提升硅钙基工业固废的利用和含钴和有机污染物废水的处理提供技术参考，具有废物-资源-资源全流程绿色循环利用的意义。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

水玻璃溶液 ($\text{NaO} \cdot n\text{SiO}_2$)、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、硝酸 (HNO_3)、甲醇 (CH_4O)、叔丁醇 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)、盐酸 (HCl)、氢氧化钠 (NaOH)、氢氧化钙 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、偏硅酸钠 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、过硫酸氢钾 ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$)、硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)、乙腈 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) 等购自上海麦克林生化科技有限公司，双酚 A ($(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司，5, 5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO) 购自国药集团化学试剂有限公司。实验中使用的化学药品和溶剂除单独注明外均为分析纯。

1.2 固废源负载型钴基催化剂制备方法

1) 固废源水化硅酸钙制备。将取自河北省某钢厂的粗钢渣原料研磨至 200 目以下，并分别使用超纯水和无水乙醇清洗 2 次，于 60 °C 的烘箱中烘干 24 h 备用。称量 10 g 钢渣缓慢加入混合水玻璃 (质量分数为 25%) 和 NaOH 溶液 (100 mL 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH) 的碱激发剂中，在 60 °C 下长时间搅拌，然后固液分离，收集悬浮液中钢渣源水合硅酸钙 (steel slag source-calcium silicate hydrate, SS-CSH)，然后采用超纯水洗涤 3 次，采用无水乙醇洗涤 2 次，于 60 °C 的烘箱中烘干 24 h，制备得到复合材料 SS-CSH。此外，在水热合成反应釜中加入粉煤灰、NaOH 溶液和适量的超纯水，得到粉煤灰与 NaOH 质量比为 2 的混合液，充分混合后至于水热合成反应釜，升温至 110 °C 反应 30 min，待反应结束后收集浸出液，然后与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液混合，采用沉淀法制备出粉煤灰源水合硅酸钙 (fly ash-calcium silicate hydrate, FA-CSH) 复合材料。

2) 钢渣源 ($\text{Co}@SS\text{-CSH-700}$) 和粉煤灰源负载型钴基催化剂 ($\text{Co}@FA\text{-CSH-700}$) 的制备，将 500 mg 的固废源水合硅酸钙吸附剂 (SS-CSH 和 FA-CSH) 分别加入 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Co^{2+} 模拟废水，在 pH=7、25 °C 和转速 $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的反应条件下搅拌 2 h，然后将吸附 Co^{2+} 后的 $\text{Co}@SS\text{-CSH}$ 和 $\text{Co}@FA\text{-CSH}$ 置于高速离心机中以 $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心 5 min，回收沉淀物后于 80 °C 烘箱中烘干 12 h，然后将沉淀物置于马夫炉中于 700 °C 下焙烧 2 h，冷却后即得到 $\text{Co}@SS\text{-CSH-700}$ 和 $\text{Co}@FA\text{-CSH-700}$ 催化剂。

1.3 固废源负载型钴基催化剂活化 PMS 降解 BPA 实验

配置 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BPA 溶液作为储备液备用。有机污染物 BPA 的催化降解实验于 100 mL 的烧杯中进行，在磁力搅拌器上以 $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速搅拌 30 min 达到吸附平衡，反应温度控制在 25 °C。加入 PMS，分别在 1、2、5、10、20 和 30 min 时用移液枪取 1 mL BPA 溶液反应溶液，并快速与 1 mL 的甲醇混合，抑制氧化反应的继续进行，经 $0.22 \mu\text{m}$ 聚醚砜膜过滤后去除杂质，使过高效液相色谱仪 (Agilent 126) 进行测定，每组实验重复进行 2 次取平均值。为避免引入的其他离子对 BPA 降解过程产生影响，在降解实验中，除 pH 对 BPA 降解性能影响实验外，其他实验均不调节 pH。BPA 的降解率根据式 (1) 进行计算。

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

式中： R 为降解率，%； C_0 和 C_t 分别代表 BPA 在降解过程中初始和 t 时刻的质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.4 材料的表征与测试

采用扫描电子显微镜 (SEM, Zeiss Sigma 300) 和透射电子显微镜 (TEM, FEI Talos F200X) 对钢渣、粉煤灰及其所制备吸附剂、催化剂样品表面形貌进行观察。通过 X 射线光电子能谱仪 (XPS, PHI 5000 Versaprobe III) 测定固废源水合硅酸钙和负载型钴基催化剂表面元素及吸附 Co^{2+} 后钴、氧元素的存在状态，以及催化前后表面元素的价态变化。通过 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku Smartlab) 对样品的物质结构组成进行表征。通过高效液相色谱仪测定初始及降解过程中 BPA 的浓度，温度设定为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ ，流动相为 50% 超纯水和 50% 的色谱级乙腈，流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，检测波长设定为 278 nm 。通过顺磁共振波谱仪 (EPR) 可以检测活化 PMS 降解有机污染物 BPA 时产生的活性自由基。

2 结果与讨论

2.1 固废源负载型钴基催化剂表征

1) 固废源负载型钴基催化剂的物相表征。对 $\text{Co}@SS\text{-CSH}$ 和 $\text{Co}@FA\text{-CSH}$ 样品及 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的 $\text{Co}@SS\text{-CSH-700}$ 和 $\text{Co}@FA\text{-CSH-700}$ 样品的物相进行分析，如图 1 所示，与煅烧前相比， $\text{Co}@SS\text{-CSH-700}$ 和 $\text{Co}@FA\text{-CSH-700}$ 样品中晶体的衍射峰更加明显，在 $2\theta=36.902^\circ$ 、 44.879° 、 59.451° 和 65.342° 处出现新的衍射峰，对应氧化钴物相的标准卡片 (Co_3O_4 , PDF#76-1802)，说明吸附过程产生的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀经过 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温反应，转化为 Co_3O_4 。含钴金属氧化物 Co_3O_4 已经被证明在催化 PMS 生成活性自由基方面表现出较高的催化活性^[9]，因此，热处理后的 $\text{Co}@SS\text{-CSH-700}$ 和 $\text{Co}@FA\text{-CSH-700}$ 样品可作为后续活化 PMS 降解 BPA 实验的催化剂。

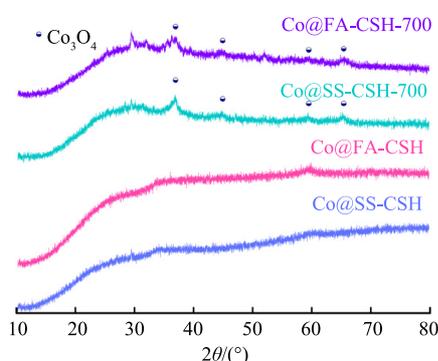
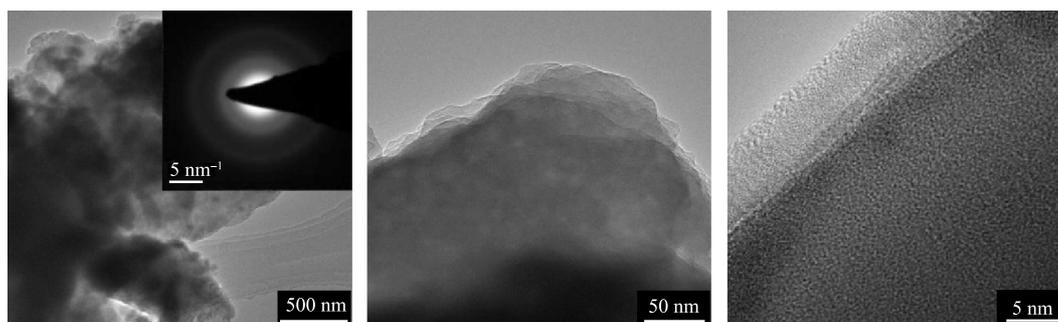


图 1 $\text{Co}@SS\text{-CSH-700}$ 和 $\text{Co}@FA\text{-CSH-700}$ 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Co}@SS\text{-CSH-700}$ and $\text{Co}@FA\text{-CSH-700}$ samples

2) 固废源负载型钴基催化剂的形貌表征。为了观察制备后的水化硅酸钙形貌，对 SS-CSH 和 FA-CSH 样品进行 TEM 表征。SS-CSH 样品是由许多交错的超薄纳米片 (图 2(a) 和图 2(b)) 组成，纳米片堆叠到一起。由图 2(a) 中内嵌图可见，选择区电子衍射图只有同心漫射环，这是典型非晶态材料电子衍射特征图像，证实了 SS-CSH 样品为非晶结果，此外，图 2(c) 为 SS-CSH 纳米片的超高分辨 TEM 图，在图中没有观察到明显的晶格条纹。因此，可以判断 SS-CSH 样品是由层状纳米片叠加而成的无定形状非晶态结构。选择具有代表性的 FA-CSH 样品进行 TEM 分析。由图 2(d) 可见，选择区电子衍射图像出现的漫射环也同样证明 FA-CSH 样品没有结晶。由图 2(d)、图 2(e) 和图 2(f) 中可以清楚的看出，由粉煤灰为前驱体制备的 FA-CSH 是由许多超薄交错的纳米片团聚组成，对 FA-CSH 样品纳米片进行高分辨率 TEM 表征未观察到明显的晶格条纹。



(a) SS-CSH (500 nm)

(b) SS-CSH TEM (50 nm)

(c) SS-CSH TEM (5 nm)

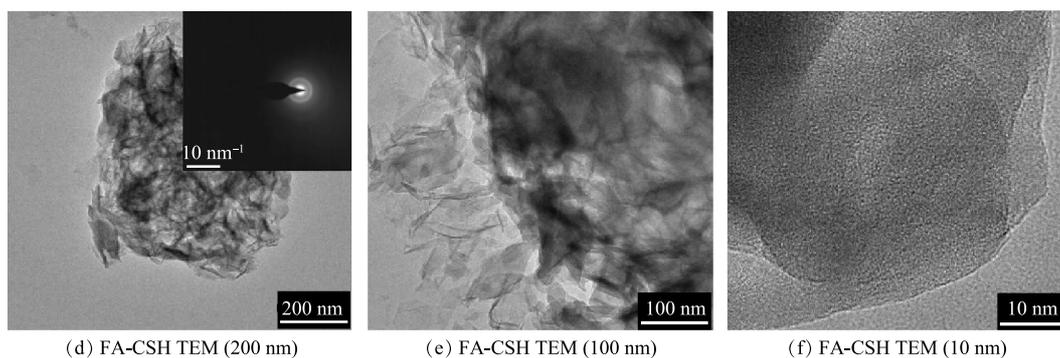
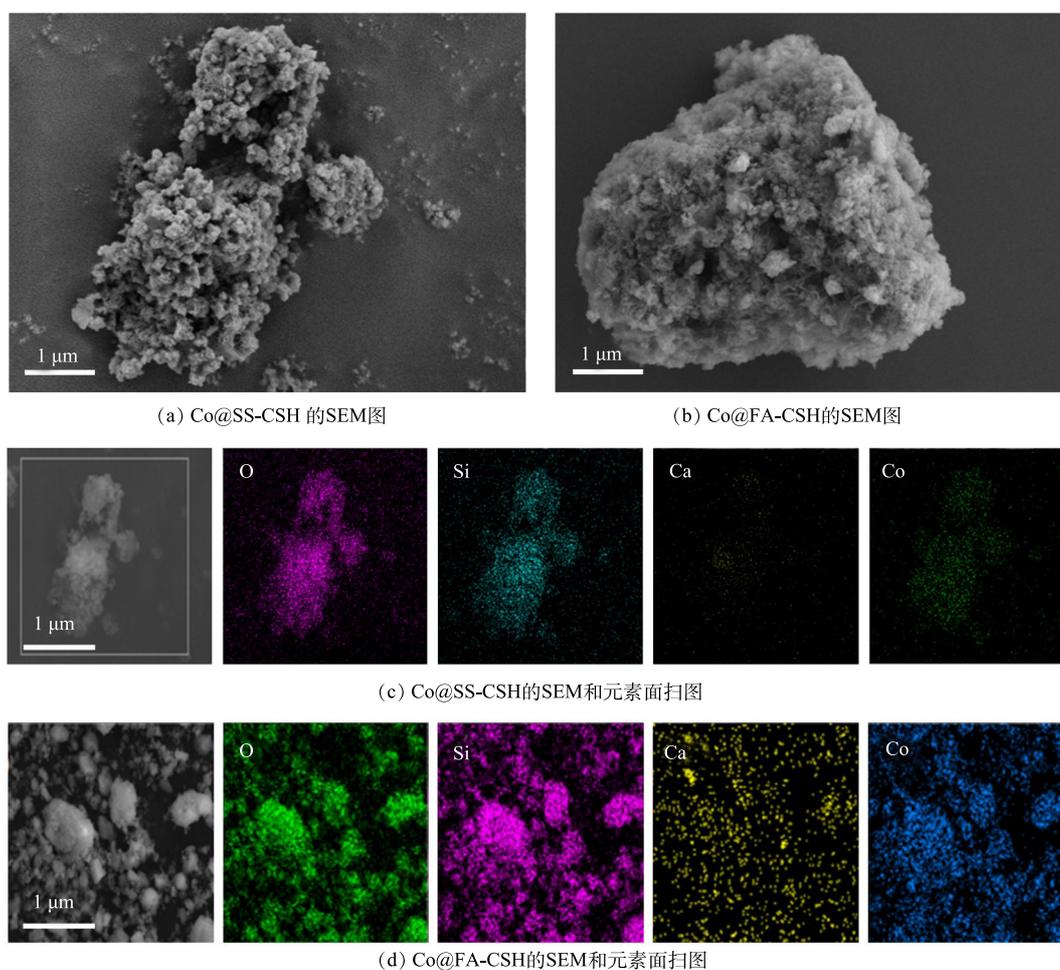


图 2 SS-CSH 和 FA-CSH 样品的 TEM 图像

Fig. 2 TEM images of typical SS-CSH and FA-CSH samples

对吸附后的 Co@SS-CSH 样品进行 SEM 分析, 结果如图 3(a) 和图 3(b) 所示。与吸附前的 SS-CSH 相比, 吸附 Co^{2+} 后的 Co@SS-CSH 样品表面出大量氢氧化钴等纳米絮状结构。吸附前表面的大量片状结构被堵塞, 但 Co@SS-CSH 样品内部仍有片状结构, 这说明 Co^{2+} 的吸附过程不完全。图 3 显示 SS-CSH 的元素组成主要为 O、Si 和 Ca, Co 元素。综上分析, 废水中的 Co^{2+} 已经被 SS-CSH 吸附剂所吸附且在吸附剂表面发生了沉淀反应。同时, 对吸附 Co^{2+} 后的 Co@FA-CSH 也进行 SEM 和元素面扫分析, 与图 2 中吸附前的

图 3 饱和吸附后 Co@SS-CSH 和 Co@FA-CSH 样品的 SEM 图和 SEM-元素面扫图Fig. 3 SEM images and EDS elemental mapping images of Co@SS-CSH and Co@FA-CSH

FA-CSH 样品相比, Co@FA-CSH 样品在吸附后表面也变得粗糙, 结合 Co@FA-CSH 样品的元素面扫结果可知, Co 元素均匀吸附在 FA-CSH 样品表面。

进一步分析了 Co@SS-CSH-700 和 Co@FA-CSH-700 催化剂的微观结构 (图 4)。可见, 相较于中 Co@SS-CSH 和 Co@FA-CSH 样品片状结构被大量堵塞 (图 3), 焙烧后的催化剂团状沉淀颗粒均有所变少, 重新出现大量的颗粒堆积。这再次证明 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀在高温下发生化学反应生成 Co_3O_4 。对比 2 种催化剂的表面形貌可以看出, Co@FA-CSH-700 样品的结构更加蓬松且片状结构更小, 这可能是由于其前驱体 FA-CSH 样品更纯净, 而 Co@SS-CSH-700 样品中仍有部分钢渣成分中的重金属离子, 在空气中以 700 °C 高温焙烧时可能会生成少量其他金属氧化物, 导致形貌更加密实紧致。

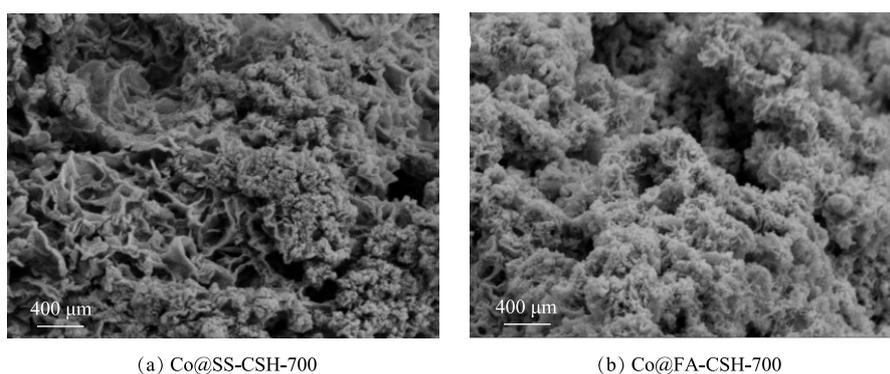


图 4 Co@SS-CSH-700 催化剂和 Co@FA-CSH-700 催化剂的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of Co@SS-CSH-700 and Co@FA-CSH-700

对 Co@SS-CSH-700 和 Co@FA-CSH-700 样品进行高分辨率 XPS 表征, 进一步分析 2 种催化剂表面元素存在形式和含量。如图 5(a) 所示, 热处理后 2 种催化剂在 Co2p_{3/2} 和 Co2p_{1/2} 自旋轨道电子的结合能分别为 796.4 eV 和 780.7 eV, 比值约为 2:1, 其中位于 797.51 eV 和 780.2 eV 处的峰为 Co^{2+} 的特征峰, 位于 796.4 eV 和 780.2 eV 处的峰为 Co^{3+} 的特征峰, 同时, 将 803.0 eV 和 786.2 eV 处出现的峰视为 Co^{2+} 的特征峰。计算得到 Co@SS-CSH-700 和 Co@FA-CSH-700 中 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的比值分别为 0.37 和 0.52, 与 Co@SS-CSH 和 Co@FA-CSH 相比, Co^{3+} 含量有明显的增多。这说明在热处理过程中, 大部分 Co^{2+} 氧化为 Co^{3+} 。O 元素的高分辨率光谱如图 5(b) 所示。O1s 在 532.2 eV 处的峰可表示吸附氧 (O_{ads}), 代表催化剂表面的羟基官能团或氢氧结合物, 在 530.3 eV 处出现的峰可表示为晶格氧 (O_{lat})。Co@SS-CSH 和 Co@FA-CSH 样品中仅存在 O_{ads} 峰, 说明吸附后 O 元素的存在形式主要为 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 而热处理后催化剂中均出现 O_{lat} 峰, 且比例分别为 19.2% 和 17.5%, 这与 Co_3O_4 中 O 元素的存在形式是一致的。

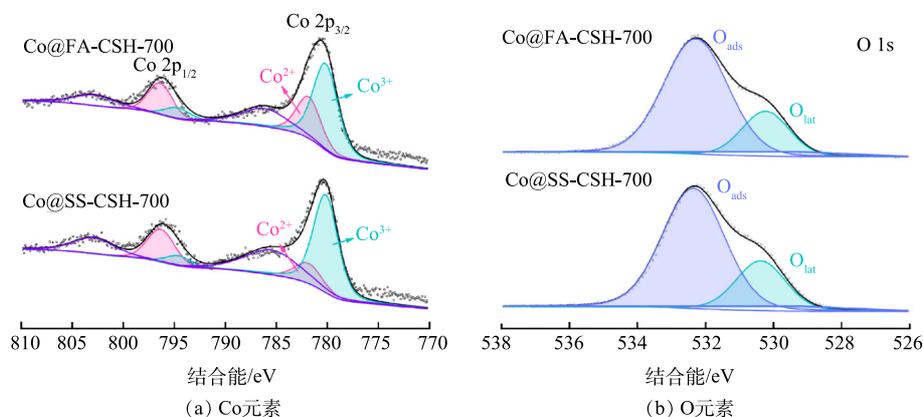
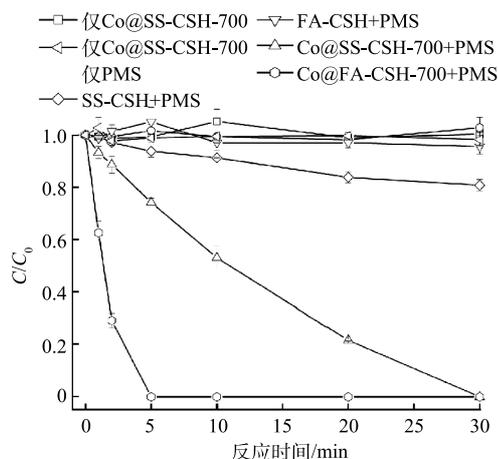


图 5 Co@SS-CSH-700 和 Co@FA-CSH-700 样品的高分辨 XPS 图谱
Fig. 5 High resolution XPS spectra of Co@SS-CSH-700 and Co@FA-CSH-700

2.2 催化剂对 BPA 的降解性能

1) 催化体系对 BPA 降解性能的影响。选择相同的反应条件, 分别加入 10 mg BPA, 形成 Co@SS-CSH-700、Co@FA-CSH-700、PMS、PMS/SS-CSH、PMS/FA-CSH、PMS/Co@SS-CSH-700 和 PMS/Co@FA-CSH-700 等 7 种体系, 研究 7 种体系下溶液中 BPA ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 100 mL) 的降解结果, 以此研究 Co@SS-CSH-700 和 Co@FA-CSH-700 催化剂的催化效果。图 6 给出了不同体系下的降解结果, 表明在仅有 PMS 存在的溶液体系中, 30 min 内 BPA 的降解曲线有一定程度的波动, 最终降解效率小于 3.0%, 这说明仅有 PMS 存在对 BPA 几乎没有降解, 当溶液中分别只添加 Co@SS-CSH-700 和 Co@FA-CSH-700 催化剂时, BPA 的降解效率同样极低, 当 PMS 分别与 SS-CSH 和 FA-CSH 吸附剂同时存在时, BPA 的降解效率均有一定程度的提高。其中, PMS/FA-CSH 体系中, BPA 的降解效率为 4.4%, 而在 PMS/SS-CSH 体系中, BPA 的降解效率可以达到 20.2%, 这是因为 SS-CSH 吸附剂中含有的少量重金属可以为 PMS 提供催化活性位点, 从而降解部分 BPA。当分别加入 PMS/Co@SS-CSH-700 和 PMS/Co@FA-CSH-700 体系时, 30 min 内 BPA 的降解效率均可达到 99.9% 以上, 这证实了 Co@SS-CSH-700 和 Co@FA-CSH-700 催化剂均可以高效活化 PMS 降解有机物。这是因为 PMS/SS-CSH 这 2 种催化剂中的钴是以氢氧化钴的形式存在, 经过煅烧后形成的氧化钴具有更好的催化活性, 同时煅烧留下了大量的规则孔洞, 提供了大量的 PMS 催化活性位点, 从而有效提升了催化效率。值得注意的是, 在 PMS/Co@FA-CSH-700 体系中, BPA 在 5 min 内即降解完全, Co@FA-CSH-700 展现出比 Co@SS-CSH-700 更好的催化活性。这是由于 FA-CSH 吸附剂对 Co^{2+} 的吸附容量更大, 进行热处理后, Co@FA-CSH-700 催化剂中 Co_3O_4 含量更多; 同时, Co@FA-CSH-700 催化剂的蓬松结构也可以为 PMS 提供更多的活性位点, 促进 BPA 的降解。

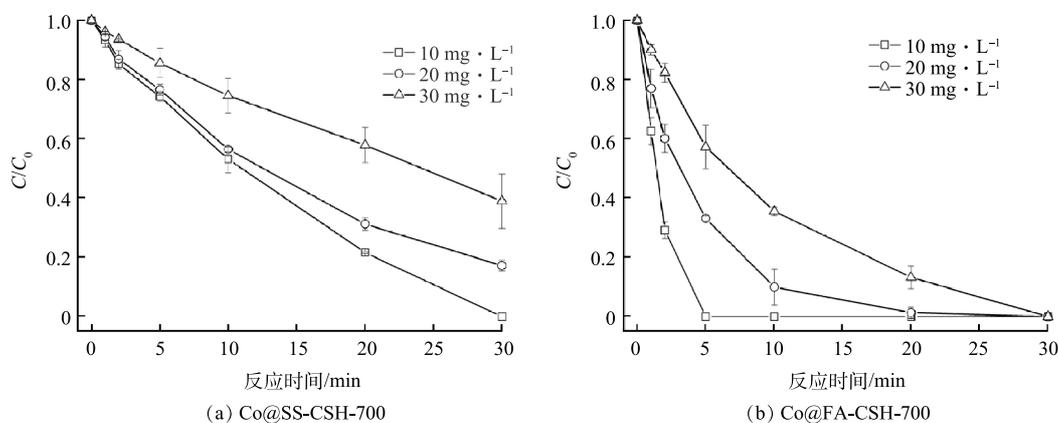


注: 温度=25 °C, pH=7, BPA 初始质量浓度=10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 催化剂添加量=0.1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, PMS 添加量=0.3 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

图 6 不同体系下 BPA 降解效率的变化

Fig. 6 Changes in the degradation efficiency of BPA in different reaction systems

2) 初始质量浓度对 BPA 降解性能的影响。实际废水受到一定干扰时, BPA 的排放浓度会有较大波动, 为了研究不同 BPA 初始质量浓度对降解效果的影响。图 7 给出了分别以 Co@SS-CSH-700 和 Co@FA-CSH-700 作催化剂时对不同 BPA 初始质量浓度梯度的降解曲线。在 PMS/Co@SS-CSH-700 催化剂体系中, BPA 初始质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 30 min 内降解效率可以达到 99.9% 以上; 随着 BPA 的初始质量浓度



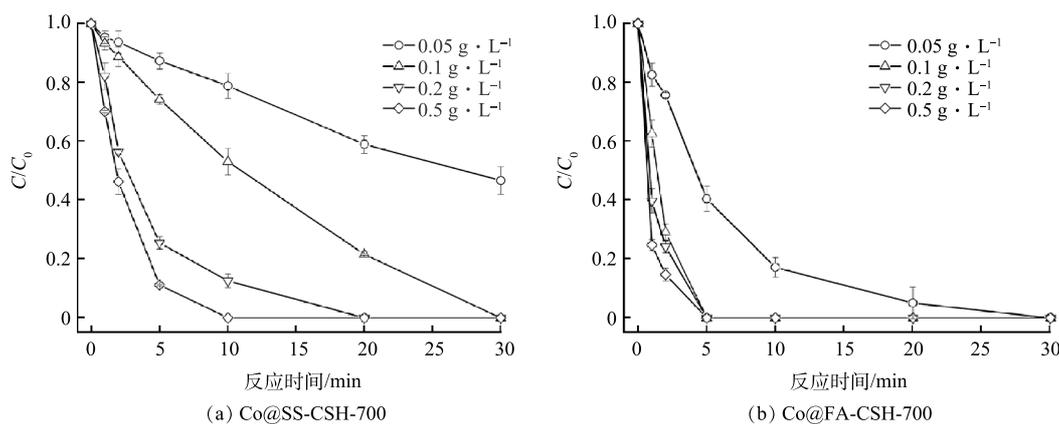
注: 温度=25 °C, pH=7, 催化剂添加量=0.1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, PMS 添加量=0.3 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

图 7 不同初始质量浓度下催化剂对 BPA 降解效率的影响

Fig. 7 Degradation efficiency of BPA at different initial concentrations of BPA

从 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 其降解效率也从 99.9% 降低到 61.0%。而在 PMS/Co@FA-CSH-700 催化剂体系中, BPA 的初始质量浓度范围在 $10\sim 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 30 min 内均可达到完全降解, 其中当 BPA 的初始质量浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 完全降解时间仅为 5 min。2 种催化剂对 BPA 初始质量浓度梯度实验均可说明, 初始质量浓度的增加对 BPA 降解过程有着不利影响。这是由于质量浓度的增加, 会使更多的目标有机物 BPA 竞争 PMS 在催化剂表面的活性位点, 导致降解效率的降低, 而 Co@FA-CSH-700 催化剂中活性位点较多, 因此在 BPA 初始质量浓度较高时仍有良好的降解能力。

3) 催化剂添加量对 BPA 降解性能的影响。图 8(a) 给出了不同 Co@SS-CSH-700 催化剂添加量对 BPA 降解效率的影响。结果表明, 当催化剂用量为 $0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, BPA 的降解效率仅为 53.4%; 而催化剂添加量增加至 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 降解效率即可达到 99.9%。随着催化剂的添加量继续增加至 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 20 min 内 BPA 即可到达完全降解。Co@FA-CSH-700 催化剂添加量对 BPA 降解效率的影响曲线如图 8(b) 所示, 结果表明, 在低催化剂添加量时, BPA 降解效率即达到 99.9%; 随着催化剂添加量增加到 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 5 min 内 BPA 即可完全降解, 继续增加催化剂的添加量难以进一步缩短降解时间。综合 2 种催化剂添加量对 BPA 降解效率的影响可以说明, 催化剂添加量的增多可以一定程度上缩短 BPA 的降解时间; 当添加量增加大至一定范围时, BPA 的降解时间趋于稳定。这是因为当催化剂添加量的增多可以增加 BPA 的表面吸附位点及 PMS 的有效活性位点, 从而提高了 BPA 的降解速率; 而 Co@FA-CSH-700 催化剂的表面位点较多, 在催化剂较低时仍有较高的降解速率; 当催化剂添加量增大一定程度时, 溶液中 PMS 的含量成为限制因素, 导致 BPA 降解时间不会进一步缩短。

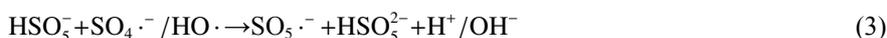


注: 温度=25 °C, pH=7, BPA 初始质量浓度=10 mg·L⁻¹, MPS 添加量=0.3 g·L⁻¹。

图 8 不同催化剂添加量对 BPA 降解效率的影响

Fig. 8 Effect of catalyst dosage on BPA degradation efficiency

4) PMS 添加量对 BPA 降解性能的影响。PMS 添加量对 BPA 降解效率的影响如图 9 所示。结果表明, 随着 PMS 的添加量从 $0.02 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 在 PMS/Co@SS-CSH-700 和 PMS/Co@FA-CSH-700 催化体系中 BPA 的降解率分别由 57.3% 升至 99.9% 和 99.5% 升至 99.9%。分析主要原因为, 当 PMS 的添加量增多时, 产生的反应活性自由基变多, 降解率明显升高。而 PMS 的添加量继续增大至 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, BPA 的降解速率有一定程度的降低, 说明体系中过多 PMS 对 BPA 的降解过程有不利影响。这是由于过多的 PMS 会与 BPA 竞争吸附位点从而影响降解过程; PMS 需要一定数量的催化剂进行活化, 当催化剂添加量一定时, 反应体系中活性位点数量一定, BPA 降解速率增长缓慢; 过多 PMS 会发生自耦合反应, 导致 $\text{SO}_4\cdot^-$ 自由基减少 (式 (2)); 过多的 PMS 可能会与 $\text{SO}_4\cdot^-$ 与 $\cdot\text{OH}$ 自由基发生清除反应 (式 (3))^[9, 13]。



5) pH 对 BPA 降解性能的影响。实际含 BPA 废水的成分较为复杂, 当受到外界的干扰时, 废水中

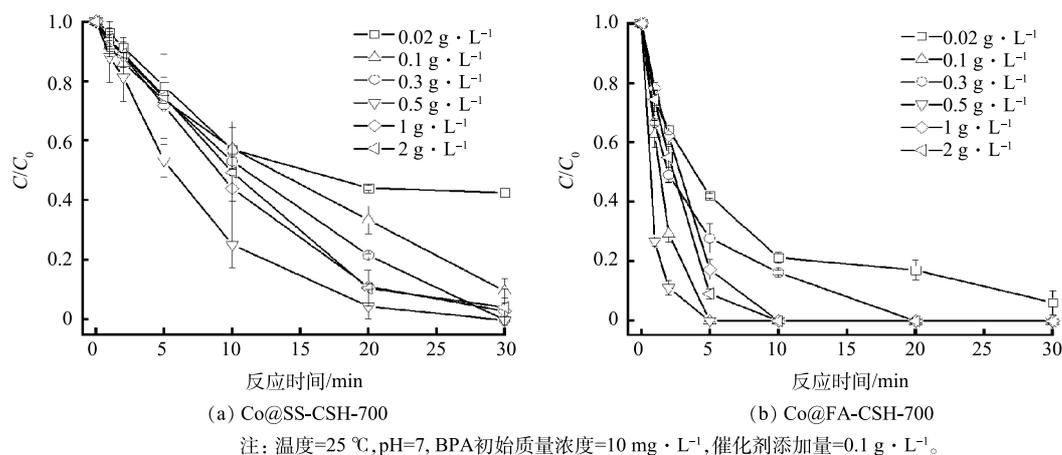


图 9 PMS 添加量不同时催化剂对 BPA 降解效率的影响

Fig. 9 Effect of catalysts on BPA degradation efficiency at different PMS dosages

pH 常会有较大波动, 为了探究溶液 pH 对 BPA 降解的影响, 本研究考察了 Co@SS-CSH-700 和 Co@FA-CSH-700 分别在 pH 为 2~11 内对 BPA 的降解效率, 结果如图 10 所示。结果表明, 在 pH 分别为 2 和 4 时, PMS/Co@SS-CSH-700 催化体系中 BPA 降解率仅为 48.0% 和 82.8%; 随着体系 pH 升高, BPA 的降解效率显著增强, 并在 pH 为 7 时 BPA 完全降解; 随着体系 pH 的继续升高, BPA 降解速率增加有所变缓。当 PMS/Co@FA-CSH-700 催化体系的 pH 为 2 时, BPA 的降解率为 82.1%; 随着溶液 pH 的提升, 降解过程完全; 然而当 pH 达到一定范围时, BPA 的降解速率达到稳定甚至有降低的趋势。

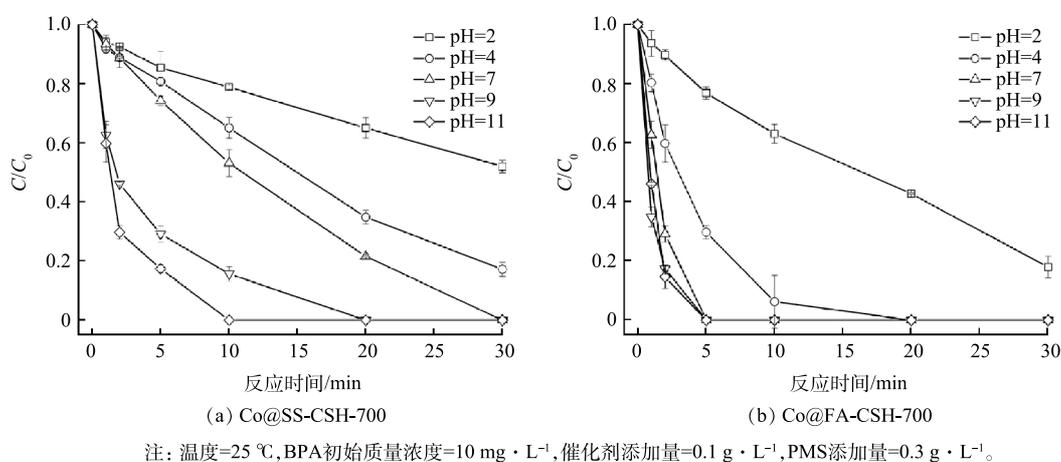


图 10 pH 不同时催化剂对 BPA 降解效率的影响

Fig. 10 Effect of catalysts on BPA degradation efficiency at different pHs

综上所述, 在酸性条件下, BPA 的降解速率较低, 这是由于环境中的 H⁺捕捉 SO₄⁻·与·OH 自由基, 导致活性自由基变少, 催化体系的氧化能力下降^[14]; 较高浓度的 H⁺也会一定程度抑制 SO₄⁻·自由基的生成^[15]; PMS 在酸性条件下较为稳定, 氧化能力减弱^[16]。而在碱性环境下, 催化体系更容易形成 Co-OH 络合物, 有利于 PMS 活化过程中 SO₄⁻·自由基的生成^[17]; 另一方面, 与 HSO₅⁻相比, 碱性溶液中更容易被活化的 SO₅²⁻含量较大^[18]; PMS 在碱性环境中通过自降解反应产生的单线态氧 (¹O₂) 也可有效促进 BPA 的降解^[19]。然而, 随着 pH 的增长, BPA 的降解速率没有明显提升, 甚至有降低的趋势。这可能由于碱性环境中, 溶液中 OH⁻吸附在催化剂表面上, 与 PMS 之间产生了静电斥力, 不利于催化剂与 PMS 的接触, 削弱了体系的氧化能力导致降解反应速率提升不明显^[20]; 同时, 在强碱环境中, PMS 的存在不稳定, 部分会被抑制活化解, 甚至会以非自由基的形式发生自分解反应^[9]; 此外, 强碱环境中 SO₄⁻·自由基易转化为·OH 自由基, 进一步转

化为氧化能力较弱的 $O^{\cdot-}$ 自由基, 最终导致 BPA 的降解效率降低。

2.3 催化剂对 BPA 的降解机理探讨

1) 催化剂元素价态分析。利用 XPS 对降解后的催化剂进行表面化学状态探究, 催化后的 Co@SS-CSH-700 和 Co@FA-CSH-700 催化剂中 Co 和 O 元素的含量均没有明显差异, 通过高分辨率 XPS 扫描, 进一步探究催化前后催化剂表面 Co 元素和 O 元素的价态变化情况。如图 11(a) 所示, Co2p_{3/2} 和 Co2p_{1/2} 自旋轨道电子的结合能分别为 797 eV 和 781 eV; 位于 797.51 eV 和 781.9 eV 处的峰为 Co²⁺, 位于 780.2 eV 处的峰代表 Co³⁺; 同时, 将 803.1 eV 和 786.3 eV 处出现的峰视为 Co²⁺ 的振荡卫星峰。计算得到催化后 Co@SS-CSH-700 和 Co@FA-CSH-700 中 Co²⁺/Co³⁺ 的比值分别为 1.83 和 1.54, 与催化前的样品相比, Co³⁺ 含量有所降低, 表明在催化过程中 Co 元素的存在形式发生了变化, 一部分 Co³⁺ 被还原为 Co²⁺。这可能是由于在降解过程中, 在 Co²⁺ 氧化为 Co³⁺ 的同时, PMS 中的 HSO₅⁻ 还原为 SO₄^{·-} 和 ·OH 自由基; 同时, 体系中 SO₅⁻ 会氧化为 HSO₄⁻, 使得 Co³⁺ 又重新还原为 Co²⁺^[21]。因此在降解过程中, Co²⁺ 与 Co³⁺ 的含量是动态平衡的, 催化前 Co 元素主要由 Co³⁺ 存在, 因此在催化后, Co²⁺ 的含量有一定的程度的增加。O 元素的高分辨率光谱如图 11(b) 所示, O 1s 在 532.2 eV 处的峰可表示吸附氧 (O_{ads}), 在 530.3 eV 处出现的峰代表晶格氧 (O_{lat})^[10], 且催化后的 Co@SS-CSH-700 和 Co@FA-CSH-700 催化剂中 O_{lat}/O_{ads} 比例分别为 17.6% 和 18.7%, 这与催化前 O 元素的存在形式基本保持一致。说明降解完成后, 催化剂的性质均基本保持不变, 具有较强的稳定性和持续使用能力。

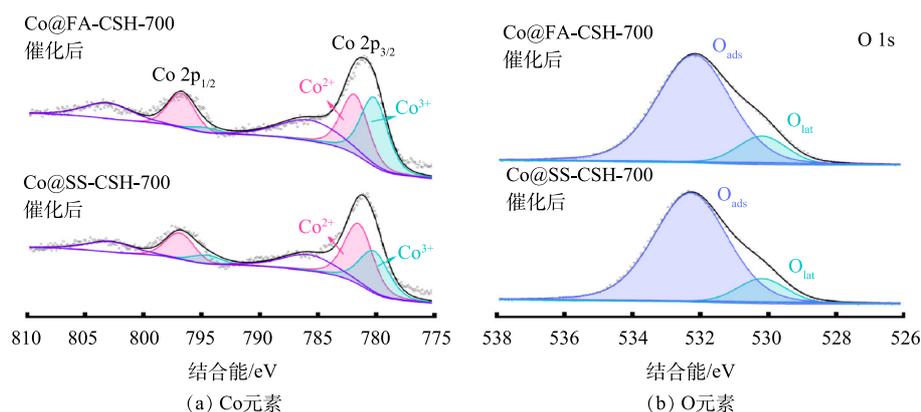


图 11 使用后 Co@SS-CSH-700 和 Co@FA-CSH-700 的 XPS 高分辨图像

Fig. 11 High-resolution XPS spectra of used Co@SS-CSH-700 and Co@FA-CSH-700

2) PMS 的活化机理。在目前已知的报道中, PMS 在催化剂、热、电、光等条件的激发下, 可以产生 SO₄^{·-}、·OH 和单线态氧¹O₂ 等^[22]。这些自由基的产生会影响 PMS 活化降解 BPA 的反应速率和降解路径。为了探究 PMS/Co@SS-CSH-700 和 PMS/Co@FA-CSH-700 催化体系中存在的活性自由基, 本研究采用化学探针法捕捉体系降解过程可能会产生的活性自由基。有研究表明, 叔丁醇 (tert butyl alcohol, TBA) 可以作为 ·OH 的探针^[23], 这是因为 TBA 与 SO₄^{·-} 的反应速率常数仅为 ·OH 反应速率常数的 1/1 000, 对 SO₄^{·-} 的产生干扰极小; 乙醇 (EtOH) 因为对 SO₄^{·-} 与 ·OH 均有较高的反应速率常数, 且大小接近, 可以同时作为 SO₄^{·-} 与 ·OH 自由基的化学探针^[24], 通过对比 TBA 的淬灭结果, 可判断 SO₄^{·-} 是否具有活性; ¹O₂ 在水溶液中只能存在 3.5 ms, 而在氧化氘 (俗称重水, 氢原子被氘原子取代而形成的水分子, D₂O) 中的稳态时间可以延长 18 倍, 故 D₂O 可以作为 ¹O₂ 的化学探针^[25]。

由图 12(a) 可见, 在 PMS/Co@SS-CSH-700 催化体系中, 加入 TBA 后, BPA 的降解速率有些许变缓, 而在 30 min 内仍可达到降解完全, 这说明 ·OH 在 BPA 降解过程中贡献较小; 加入 EtOH 后可以发现, BPA 的降解效率仅为 18.5%, 对比 TBA 淬灭实验的结果, 可以说明 SO₄^{·-} 对 BPA 的去除起主要作用; 而加入 D₂O 后 BPA 的降解速率与空白组基本保持一致, 表示体系中可能不存在 ¹O₂。由图 12(b) 可以看出, 在 PMS/Co@FA-CSH-700 催化体系中加入 TBA 和 D₂O 后, BPA 的降解速率均明显变缓, 说明 ·OH 和 ¹O₂ 对 BPA 降解过程有一定促进作用; 而加入 EtOH 后发现 BPA 的降解产生了明显的抑制效应, 可推测 SO₄^{·-} 在

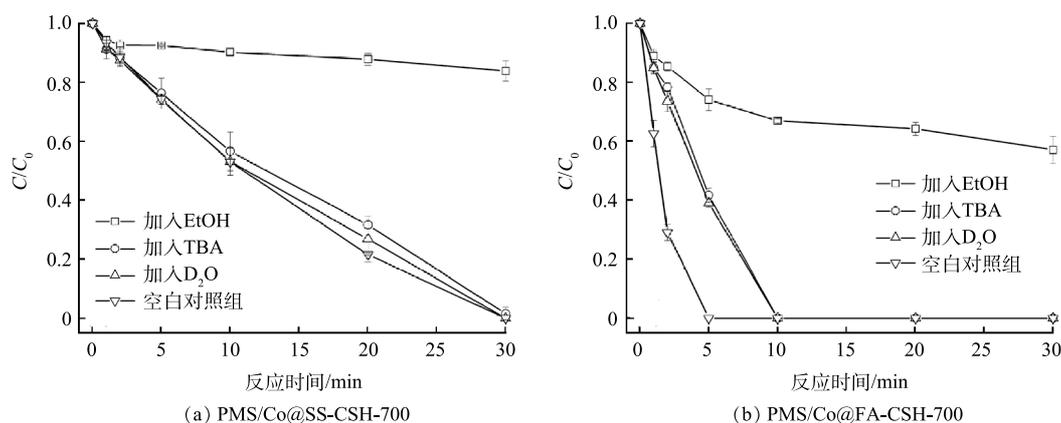


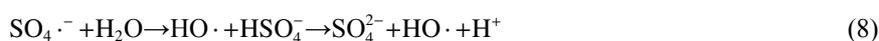
图 12 自由基捕获对 BPA 降解的影响

Fig. 12 Effect of radical scavengers on BPA degradation

BPA 降解过程中发挥关键作用。

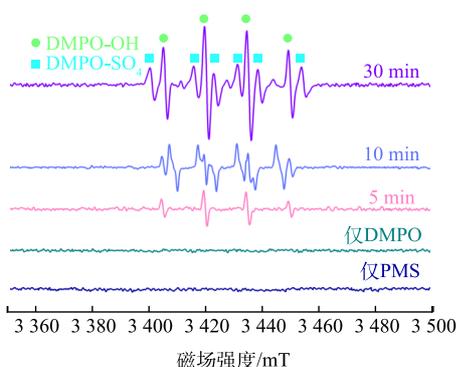
通过电子顺磁共振技术 (electron paramagnetic resonance, EPR) 可以定性和半定量的检测 PMS/催化剂体系在 BPA 降解过程中产生的自由基。本研究利用 DMPO 作为自由基捕获剂, 选择催化性能较好的 Co@FA-CSH-700 进行 EPR 测试, 结果如图 13 所示。结果表明, 在单独存在 DMPO 和 PMS 的谱图中均未发现特征峰, 说明没有催化剂时, 体系不能产生活性自由基; 当加入 Co@FA-CSH-700 催化剂后, 图谱出现 DMPO-OH 的四重特征峰, 这说明体系中产生了·OH; 而从 10 min 后开始出现 DMPO-SO₄ 的六重特征峰, 且峰强逐渐变高。

综上所述, 固废源负载型钴基催化剂活化 PMS 产生的活性自由基在 BPA 的降解过程中发挥着重要作用, 且 SO₄^{·-} 由于较高的氧化潜能而比其他自由基更有效。本研究中催化降解 BPA 的机理和过程为: 首先, 通过 Co²⁺ 接受 1 个电子使 PMS 中的过氧化物键 (-O-O-) 断裂而产生·OH^[21](式 (4)); 其次, Co²⁺ 在催化剂表面转移电子到 PMS, 从而产生表面结合的 SO₄^{·-} 自由基 (式 (5)), Co³⁺ 与 PMS 反应生成 SO₅^{·-} 和 Co²⁺^[10](式 (6)); 与此同时, SO₄^{·-} 与水分子或 OH⁻ 反应生成·OH 自由基 (式 (7)), SO₄^{·-} 和·OH 自由基共同攻击 BPA, 使其降解 (式 (8) 和式 (9))。



3 结论

1) Co@SS-CSH-700 和 Co@FA-CSH-700 催化剂的主要晶相均为 Co₃O₄, 且 Co@FA-CSH-700 催化剂

图 13 PMS/Co@FA-CSH-700 体系中 DMPO-OH 和 DMPO-SO₄ 的 EPR 图谱Fig. 13 EPR spectra of DMPO-OH and DMPO-SO₄ in the PMS/Co@FA-CSH-700 system

的结构更加蓬松, 可为 PMS 提供更多的活性位点, 促进 BPA 降解。

2) PMS/Co@SS-CSH-700 和 PMS/Co@FA-CSH-700 催化体系均可有效活化 PMS 降解 BPA, 且 PMS/Co@FA-CSH-700 催化体系的降解效率更高, 二者的最佳添加量分别为 0.2 和 0.1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; PMS 的添加量和反应体系 pH 在一定范围内上升有助于 BPA 的降解过程, 当添加量过多及碱性过高时会导致 BPA 的降解效率有较为明显的降低。

3) 在 PMS/Co@SS-CSH-700 和 PMS/Co@FA-CSH-700 催化体系中, 对 BPA 的降解过程起到决定性作用的为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 其活化机理为: Co^{2+} 通过电子传递使 PMS 产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基; Co^{3+} 与 PMS 反应生成 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 和 Co^{2+} , Co^{2+} 和 Co^{3+} 的含量动态平衡; 同时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与水分子或 OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$, 共同攻击 BPA 使其降解。

参考文献

- [1] LIU Z, ZENG H, WANG F. Development of high performance carbonatable concrete for steel slag valorization[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 291: 123317.
- [2] 张书阁, 惠远峰. 粉煤灰改性方法及其在废水处理中的应用[J]. *山东化工*, 2022, 51(3): 210-213.
- [3] 国家发改委. 关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见[J]. *再生资源与循环经济*, 2021, 14(4): 1-3.
- [4] 徐硕, 杨金林, 马少健. 粉煤灰综合利用研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(3): 104-111.
- [5] AHMADPOUR A, TAHMASBI M, BASTAMI T R, et al. Rapid removal of cobalt ion from aqueous solutions by almond green hull[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(2/3): 925-30.
- [6] 陶欢. 固废基水化硅酸钙的制备及其去除重金属性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
- [7] JAMIU Z A, SALEH T A, ALI S A. Biogenic glutamic acid-based resin: Its synthesis and application in the removal of cobalt(II)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 327: 44-54.
- [8] MA J, QIN G, ZHANG Y, et al. Heavy metal removal from aqueous solutions by calcium silicate powder from waste coal fly-ash[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 182: 776-82.
- [9] TAKDASTAN A, KAKAVANDI B, AZIZI M, et al. Efficient activation of peroxymonosulfate by using ferroferric oxide supported on carbon/UV/US system: A new approach into catalytic degradation of bisphenol A[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 729-43.
- [10] LONG X, YANG S, QIU X, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate for bisphenol A degradation using CoFe_2O_4 derived by hybrid cobalt-ion hexacyanoferrate nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 127052.
- [11] HU L, ZHANG G, LIU M, et al. Application of nickel foam-supported $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ as a heterogeneous catalyst for BPA removal by peroxymonosulfate activation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 647: 352-61.
- [12] JIN J, YANG Z, XIONG W, et al. Cu and Co nanoparticles co-doped MIL-101 as a novel adsorbent for efficient removal of tetracycline from aqueous solutions[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 408-18.
- [13] PENG J, LU X, JIANG X, et al. Degradation of atrazine by persulfate activation with copper sulfide (CuS): Kinetics study, degradation pathways and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 740-52.
- [14] GHANBARI F, MORADI M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 41-62.
- [15] SONG Q, FENG Y, WANG Z, et al. Degradation of triphenyl phosphate (TPHP) by CoFe_2O_4 -activated peroxymonosulfate oxidation process: Kinetics, pathways, and mechanisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 681: 331-8.
- [16] WANG Y, TIAN D, CHU W, et al. Nanoscaled magnetic CuFe_2O_4 as an activator of peroxymonosulfate for the degradation of antibiotics norfloxacin[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 212: 536-44.
- [17] DU J, BAO J, LIU Y, et al. Efficient activation of peroxymonosulfate by magnetic Mn-MGO for degradation of bisphenol A[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 320: 150-9.
- [18] QI C, LIU X, LIN C, et al. Activation of peroxymonosulfate by microwave irradiation for degradation of organic contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315: 201-9.
- [19] XU M, LI J, YAN Y, et al. Catalytic degradation of sulfamethoxazole through peroxymonosulfate activated with expanded graphite loaded CoFe_2O_4 particles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 403-13.
- [20] PAROLO M E, SAVINI M C, VALLES J M, et al. Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects[J]. *Applied Clay Science*, 2008, 40(1-4): 179-86.
- [21] LIU Y, LUO R, LI Y, et al. Sandwich-like $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MXene}$ composite with enhanced catalytic performance for Bisphenol A degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347: 731-40.
- [22] CHEN C, LIU L, LI Y, et al. Insight into heterogeneous catalytic degradation of sulfamethazine by peroxymonosulfate activated with CuCo_2O_4 derived from bimetallic oxalate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123257.
- [23] LU S, WANG G, CHEN S, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskites for degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 353: 401-9.
- [24] DING M, CHEN W, XU H, et al. Novel $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MXene}$ nanocomposite as heterogeneous activator of peroxymonosulfate for the degradation of salicylic

acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121064.

[25] LUO R, LI M, WANG C, et al. Singlet oxygen-dominated non-radical oxidation process for efficient degradation of bisphenol A under high salinity condition[J]. *Water Research*, 2019, 148: 416-24.

(责任编辑: 曲娜)

Performance and mechanism of degradation of bisphenol A by cobalt-based catalysts loaded on silicate-calcium solid waste activating peroxymonosulfate

BAI Wensheng¹, WANG Yingqing², SU Yiping^{2,*}, SHEN Xuehua^{2,*}, ZHANG Zuotai², YAN Feng²

1. Guizhou Provincial Architectural Design and Research Institute Co. Ltd., Guiyang 550081, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, ShenZhen 518055, China

*Corresponding author, E-mail: suyip@sustech.edu.cn; shenxh@sustech.edu.cn

Abstract The efficient and clean utilization of bulk silicate-calcium solid wastes is always a hot topic. Due to the complex problems such as their diverse phase types and large microstructure differences, silicate-calcium solid wastes are mainly taken for the low-value resource utilization such as building materials and road construction materials, which lacks market competitiveness and handling capacity, so it is very important to realize green high-value utilization of silicate-calcium solid wastes. In this study, two catalysts, such as Co@SS-CSH-700 derived from steel slag and Co@FA-CSH-700 derived from fly ash, were prepared to degrade bisphenol A (BPA) in wastewater. The results showed that Co@FA-CSH-700 exhibited a fluffier structure than Co@SS-CSH-700, and provided more active sites for peroxymonosulfate (PMS), which promoted the degradation of BPA. The study demonstrated that the degradation efficiency of BPA in PMS/Co@SS-CSH-700 system exceeded 99.9% within 30 minutes, while in PMS/Co@FA-CSH-700 system, BPA could be completely degraded within 5 minutes, showing a very high catalytic efficiency. Furthermore, the study also found that $\text{SO}_4^{\cdot-}$ free radicals were key active species for BPA degradation, whereas $\cdot\text{OH}$ and $^1\text{O}_2$ had slight effects. Based on the above studies, the mechanism of BPA degradation by cobalt-based catalysts loaded on silicate-calcium solid waste activating PMS was proposed. This study provides a new technical path for the preparation of high efficient catalysts from industrial solid wastes to treat organic pollutant wastewater.

Keywords steel slag; coal fly ash; hydrated calcium silicate; cobalt-contaminated wastewater; peroxymonosulfate; bisphenol A