doi:10.11835/j.issn.1000.582X.2023.12.003

Cu-FeO$_x$@AC 活化 PMS 体系除藻效能与机制

陈昊天，向　平，姜文超，李玉平，周　元，王　凯
（重庆大学 环境与生态学院，重庆 400043）

摘要：为探究富营养化水体中藻类的新型治理技术，通过水热法和高温煅烧法，使颗粒活性炭（AC）表层上负载铜铁双金属氧化物 Cu-FeO$_x$，制得可回收的 Cu-FeO$_x$@AC 复合催化剂。以 XRD、SEM、FTIR 和 XPS 对 Cu-FeO$_x$@AC 的表征为基础，研究 Cu-FeO$_x$ 占 AC 的负载比、过一硫酸盐（PMS）使用量、初始 pH 及不同反应体系对除藻的影响，探究 Cu-FeO$_x$@AC 活化过一硫酸盐体系的除藻效能。Cu-FeO$_x$@AC 活化过一硫酸盐体系反应机理，通过自由基淬灭实验、XPS 表征进行探究。结果可知，初始 pH 为 6，初始藻细胞密度为 1.4×10^9 个/L，使用催化剂 0.5 g/L，PMS 0.2 g/L 时，反应 90 min，该体系对藻的降解率有 97.25%。在该体系中，藻细胞能被吸附在 Cu-FeO$_x$@AC 复合催化剂表面，在铜、铁不同价态离子的转换及 AC 的协同作用下，产生空穴、·O_2^-、·OH、SO_4^-·，单线态氧等多种氧化基团而被去除。

关键词：铜铁双金属氧化物；活性炭；过一硫酸盐；藻类；铜绿微囊藻
中图分类号：X131　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1000-582X(2023)12-022-12

Efficiency and mechanism of Cu-FeO$_x$@AC activated peroxymonosulfate system for algae removal

CHEN Haotian, XIANG Ping, JIANG Wenchao, LI Yuping, ZHOU Yuan, WANG Kai
(College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400043, P. R. China)

Abstract: A recyclable composite catalyst, Cu-FeO$_x$@AC, comprising Cu-Fe bimetallic oxides loaded on granular activated carbon, was developed for exploring novel algal treatment technology in eutrophic water. The catalyst was prepared using hydrothermal and high-temperature calcination methods and characterized via XRD, SEM, FTIR and XPS. Investigations into the effects of Cu-FeO$_x$ loading ratio on AC, PMS quantity, initial pH, and different reaction systems were conducted to optimize algae removal. The study also explored the algae removal efficiency of the Cu-FeO$_x$@AC activated PMS system. Free radical shielding experiments and XPS analysis were carried out to explore the reaction mechanism of the Cu-FeO$_x$@AC activated PMS system. Results showed that at an initial pH of 6, initial algae concentration of 1.4×10^9 per liter, catalyst dosage of 0.2 g/L, and PMS dosage of 0.5 g/L, the algae degradation rate reached 97.25% within 90 min. In this system, algal cells were adsorbed onto Cu-FeO$_x$@AC, facilitating valence conversion between Fe and Cu. The synergistic action of AC and the composite catalyst produced holes, ·O_2^-, ·OH, SO_4^-· and singlet oxygen, effectively removing algal cells.

Keywords: copper-iron bimetallic oxides; activated carbon; peroxymonosulfate; algae; microcystis aeruginosa

收稿日期：2022-03-21　　**网络出版日期：**2022-06-06
基金项目：重庆市建设科技项目(城科字 2020 第 5-2)。
Supported by the Construction Science and Technology Project of Chongqing(No.2020.5-2).
作者简介：陈昊天（1996—），男，硕士研究生，主要从事水处理材料方向的研究。
通信作者：向平，女，副教授，(E-mail)xiangping74@cqu.edu.cn。

水体富营养化易引发藻类爆发，威胁水环境质量和水生生物生存[1]。为应对以铜绿微囊藻为主的水华，可采取机械打捞、化学方法和生物工艺等，但这些方法有耗能高，效果差等问题[2, 3]。近些年，以活化过一硫酸盐（PMS）为代表的高级氧化工艺（AOPs）由于处理效果好、适用范围广和污染小而被广泛研究[4]。过一硫酸盐可以通过光照、热活化，过渡金属活化等多种方法活化产生 SO_4^{-}·、·OH 等氧化基团[5]，其中过渡金属活化法因效益高，室温下即可反应，成本低廉[6]而备受关注。

当前，单过渡金属活化 PMS 是过渡金属活化 PMS 的主要手段，钴离子[7]、铁离子[8]、锰离子[9]、铜离子[10]都有良好的效果，但是均存在残留离子污染水环境，难以回收等问题。过渡金属氧化物催化 PMS 活性的研究，主要集中在单金属氧化物，如 Fe_xO_y、Cu_xO_y[11]等；双金属氧化物相比于单金属氧化物，表面活性位点多且催化活性高。Wu 等[12]制得钴锰双金属氧化物 $CoFe_2O_{4-x}$ 作为活化 PMS 的催化剂；Xian 等[13]用制备出的催化剂 CuO-Fe_2O_3 活化过硫酸盐去除酸性橙 7，并进行了材料表征和机理分析；Lyu 等[14]采用水热法制得了磁性材料 CuO-Fe_2O_3-$CuFe_2O_4$ 用于活化过硫酸盐，反应 2 h 后体系可去除 75.5% 的氧氟沙星。上述双金属氧化物材料均具有活化 PMS 的良好效果，但易形成团聚结构，影响材料与外界的接触面积[15]。故考虑将双金属材料负载到具有较大比表面积的碳基物质上，例如活性炭、活性碳纤维，碳纳米管，以此增强材料性能。其中，活性炭廉价易得，吸附性能好，是催化剂载体的极佳选择[16]。

本研究采用水热法和高温烧结法制备复合催化剂 Cu-FeO_x@AC，并探究 Cu-FeO_x@AC 活化 PMS 体系的除藻效能与机制。使用扫描电镜等表征手段，对材料的形貌、结构等进行探究；研究了不同条件下，Cu-FeO_x@AC 活化 PMS 体系的除藻率，并证明了双金属氧化物 Cu-FeO_x 负载在活性炭上，催化性能更佳，为应对藻类爆发提供了新方法。

1　材料与方法

1.1　Cu-FeO_x@AC 复合材料的制备

称取 2.416 g $Cu(NO_3)_2·3H_2O$ 和 8.080 g $Fe(NO_3)_3·9H_2O$ 置于 100 mL 烧杯中，加入 30 mL 超纯水，室温下搅拌至完全溶解，然后加入 16.000 g NaOH 和 40 mL 超纯水溶解，冷却后，添加不同质量 AC 颗粒（20~50 目）搅拌 3 h，见表 1。将混合液体倒入水热反应釜，180 ℃下反应 48 h，冷却后洗涤 3 次至中性并干燥，再使用马弗炉，400 ℃煅烧 4 h，得到目标材料 Cu-FeO_x@AC。

表 1　复合材料 Cu-FeO_x@AC 中 $Fe(NO_3)_3·9H_2O$、$Cu(NO_3)_2·3H_2O$ 和 AC 投加量

Table 1　Dosage of $Fe(NO_3)_3·9H_2O$, $Cu(NO_3)_2·3H_2O$ and AC in Cu-FeO_x@AC

材料	投加量/g		
	$Fe(NO_3)_3·9H_2O$	$Cu(NO_3)_2·3H_2O$	AC
Cu-FeO_x	8.08	2.416	0
Cu-FeO_x@1AC	8.08	2.416	0.2
Cu-FeO_x@2AC	8.08	2.416	0.4
Cu-FeO_x@3AC	8.08	2.416	0.6
Cu-FeO_x@4AC	8.08	2.416	0.8

1.2　Cu-FeOx@AC 复合材料的表征

材料的成分通过 X 射线衍射仪（XRD，PANalytical X'Pert PRO）分析。采用扫描电镜 SEM（ZWISS Gemini 300，德国卡尔蔡司公司）观察材料形貌特征，材料表面微区的元素组成通过 EDS 能谱仪（OXFORD Xplore，英国牛津仪器公司）分析。铁、铜相对含量通过 ICP（美国赛默飞公司 iCAP PRO）测定。复合材料化学键的类别，使用 FTIR（Thermo Scientific Nicolet iS20）在 4 000~400 cm^{-1} 的范围内分析。通过 X 射线光电子能谱（XPS，Thermo Scientific K-Alpha），了解反应前后材料所含元素的价态变化。

1.3　藻细胞降解实验和分析计算方法

以铜绿微囊藻为研究对象，用 0.5 mol/L 的 NaOH 和 0.5 mol/L 的 HCl 调节 pH 至 6，初始藻细胞密度为每

升 1.4×10^9 个（OD_{680}=0.14），PMS 初始质量浓度 0.5 g/L，复合催化剂投加量 0.2 g/L，反应 90 min，搅拌藻液和 Cu-FeO_x@AC 催化剂至混合均匀并降解。藻细胞数量采用光学显微镜（Motic BA310）在血球计数板下计数。

在自由基淬灭实验中，自由基贡献率可采取 $\frac{-\Delta除藻率}{97.25}\times100\%$ 来计算[17]（见 2.7 节）。未加入任何淬灭剂时，除藻率为 97.25%；假设加入 A 淬灭剂屏蔽 B 自由基，除藻率降到 C%，则 B 自由基贡献率 $=\frac{-\Delta除藻率}{97.25}=\frac{-(C-97.25)}{97.25}\times100\%$，然后按贡献率的比例，分配各个自由基的贡献率（总和为 100%）。

2 结果与讨论

2.1 Cu-FeO_x@AC 材料的表征

Cu-FeO_x 和 Cu-FeO_x@AC 复合材料的 XRD 图谱，如图 1 所示。Cu-FeO_x 在 2θ 角为 24.15°、33.16°、35.63°、40.86°、49.46°、54.07°、57.59°、62.44°和 64.00°处有不同的衍射峰，与 Fe_2O_3 的标准图谱（JCPDS PDF# 80-2377）相吻合；在 24.15°，33.16°，35.63°处的特征衍射峰，与 CuO 的标准图谱（JCPDS PDF# 72-0269）一致。初步判断，形成的铜铁双金属氧化物 Cu-FeO_x，是 Fe_2O_3 和 CuO 的复合物。复合材料的 XRD 图谱相比于 Cu-FeO_x 并无明显变化，表明 Cu-FeO_x 负载在活性炭上，不会改变原有的晶型结构。

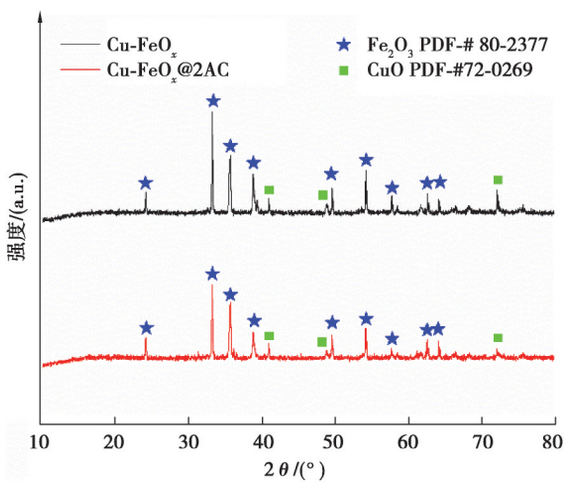


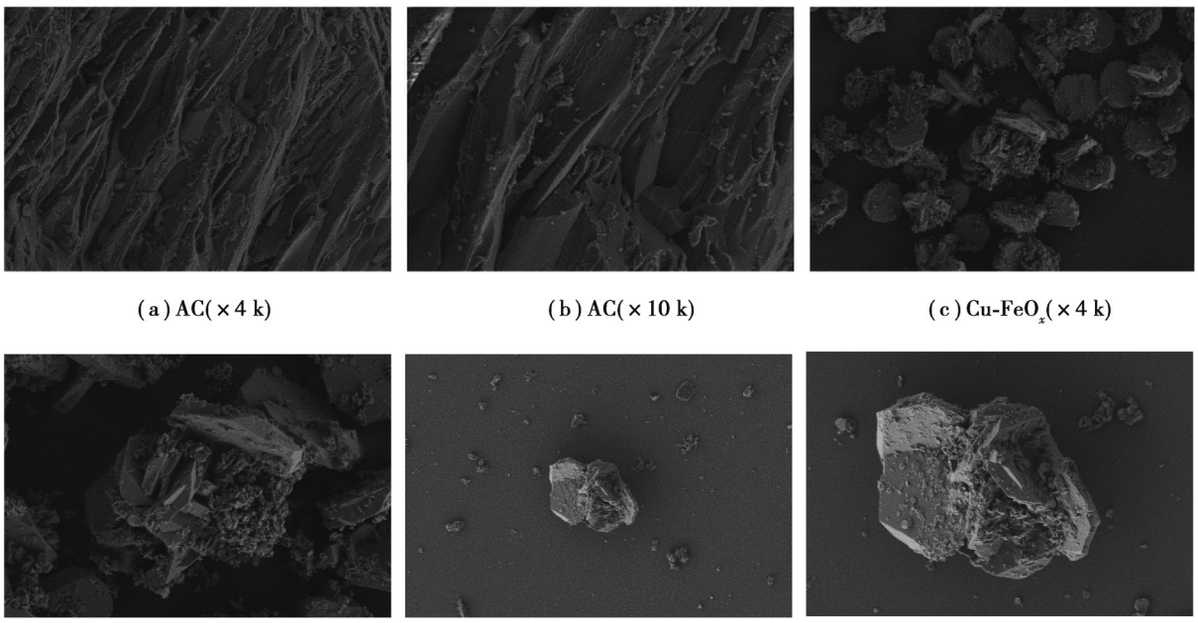
图 1 Cu-FeO_x 和 Cu-FeO_x@AC 复合材料的 XRD 图

Fig. 1 XRD results of Cu-FeO_x and Cu-FeO_x@AC

采用 SEM 对 AC 单体、Cu-FeO_x 和 Cu-FeO_x@AC 复合材料表面形貌进行观察。通过图 2(a)(b)观察到，活性炭表面粗糙不平，具有发达的孔隙结构，为 Cu-FeO_x 在活性炭表面的负载提供了可能。从图 2(c)(d)看出，Cu-FeO_x 单体由有棱边的盘状颗粒构成，每个盘状颗粒都由 2 部分构成，具有多边形片状体，并负载着无序聚集的矩形小颗粒，有一定的团聚现象。从图 2(e)(f)看出，Cu-FeO_x 负载到活性炭上之后，材料的团聚现象明显减少。使用 EDS 分析 Cu-FeO_x@AC 复合材料表面微区的元素种类及含量，如图 3 所示，可知复合材料基本由 O、C、Fe、Cu 构成，其中 Cu 原子约占 20.14%，Fe 约占 16.29%，O 约占 41.00%，可计算出 Cu-FeO_x@AC 复合材料中 Fe_2O_3:CuO 分子比约为 2:5。

从图 4 可知 Cu-FeO_x 和 Cu-FeO_x@AC 复合材料的 FTIR 表征结果。从局部放大图看出，在 532 cm^{-1} 和 450 cm^{-1} 附近的峰，可归因于 Cu—O 键和 Fe—O 的振动，结合前述 SEM 与 XRD 可知，证实了 CuO 及 Fe_2O_3 的形成。活性炭负载 Cu-FeO_x 后，3 450~3 400 cm^{-1} 之间出现了明显的吸收带，这可能是因为活性炭上面有丰富的氢氧官能团，官能团伸缩振动导致在红外光谱此区域上留下吸收谱带[18]。在 1 626 cm^{-1} 处的特征峰，可能由于活性炭 C=C 造成。活性炭表面的羧基有具有拉伸作用的 C=O，使得图谱在 1 450 cm^{-1} 附近出现了吸收峰。负载活性炭后，活性炭 C—O 键拉伸，造成 1 450~1 000 cm^{-1} 处的吸收带出现了明显下降，据推测是因为

反应后的复合材料表面形成了 Cu—O—C 键及 Fe—O—C 键[19]。总的来看，对于 Cu-FeO$_x$ 和 Cu-FeO$_x$@AC 复合材料来说，除了反应后的峰的强度发生了少量变化，峰位置改变不多，新的特征峰的出现也较少，说明 Cu-FeO$_x$@AC 复合材料产生的新官能团较少，具有一定的稳定性，可重复使用。

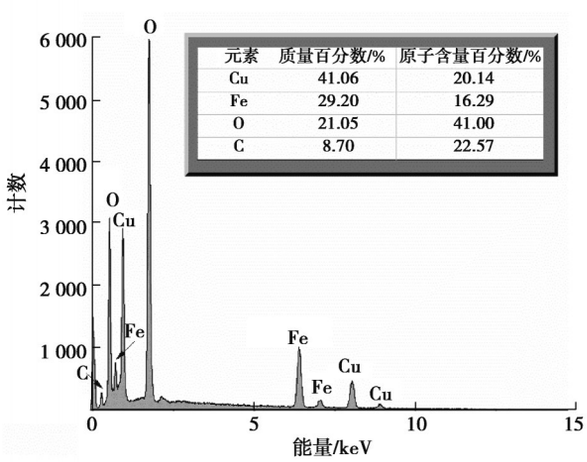


(a) AC(×4 k)　(b) AC(×10 k)　(c) Cu-FeO$_x$(×4 k)

(d) Cu-FeO$_x$(×10 k)　(e) Cu-FeO$_x$@AC (×4 k)　(f) Cu-FeO$_x$@AC (×10 k)

图 2　扫描电镜图

Fig. 2　SEM images



元素	质量百分数/%	原子含量百分数/%
Cu	41.06	20.14
Fe	29.20	16.29
O	21.05	41.00
C	8.70	22.57

图 3　Cu-FeO$_x$@AC 复合材料的 EDS 图

Fig. 3　Energy dispersive spectrum of Cu-FeO$_x$@AC

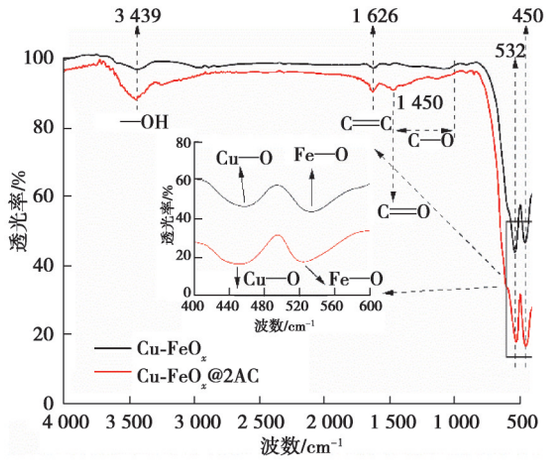


图 4　Cu-FeO$_x$ 和 Cu-FeO$_x$@AC 复合材料的 FTIR 表征图

Fig. 4　FTIR spectra of Cu-FeO$_x$ and Cu-FeO$_x$@AC

2.2　Cu-FeO$_x$@AC 负载比对除藻效能的影响

选取相同质量不同负载比的复合材料 Cu-FeO$_x$@1~4AC 进行除藻实验，如图 5 所示。选取 4 种不同负载比的 Cu-FeO$_x$@AC 材料进行了 ICP 测试，测定了铁、铜元素在载体 AC 上的负载量，如表 2 所示。从图 5 可以看出，复合材料 Cu-FeO$_x$@1~3AC 的除藻率都可以稳定在 60% 及以上，但是 Cu-FeO$_x$@4AC 的除藻率不足 50%，由此可以初步判断，对于 Cu-FeO$_x$@2~4AC 来说，随着 AC 在复合材料中比重增加，除藻率依次下降，可能原因是过多的 AC 将 Cu-FeO$_x$ 包裹起来，阻碍了 Cu、Fe 元素进入体系中与 PMS 反应。但是除藻率

Cu-FeO_x@1AC＜Cu-FeO_x@2AC，根据ICP测试可知，Fe、Cu元素负载量Cu-FeO_x@1AC＜Cu-FeO_x@2AC，则AC占比Cu-FeO_x@1AC＞Cu-FeO_x@2AC，与上述推测相符。而除藻率Cu-FeO_x@3AC＜Cu-FeO_x@1AC，据推测可能原因是随着Fe、Cu元素负载量提高，参与反应的Fe^{3+}、Cu^{2+}增多，对除藻率上升的影响，比不上因AC减少使得粒子团聚带来的不利影响，总体上使得体系除藻率下降。综合来看，复合材料Cu-FeO_x@2AC表现最佳，因此在后续的实验中，选择Cu-FeO_x@2AC复合催化剂。

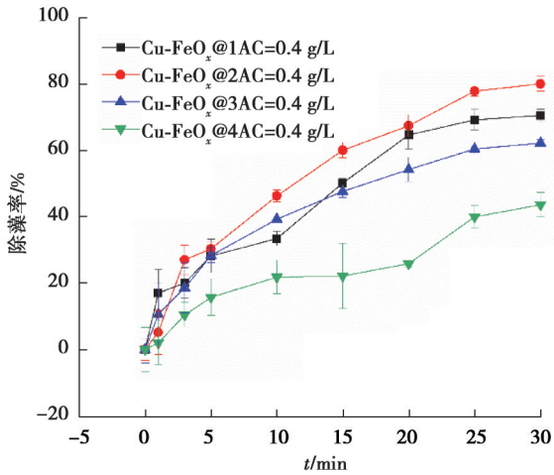


图5 Cu-FeO_x与AC负载比对除藻效能的影响

Fig. 5 Efficacy of Cu-FeO_x and AC load ratios on algae removal

表2 铁、铜元素在AC上的负载量

Table 2 Capacities of Fe and Cu elements in activated carbon

材料	所测元素	元素含量 C_x/(mg·g^{-1})	元素所占比例/%
Cu-FeO_x@1AC	Fe	547.42	54.742
	Cu	318.18	31.818
Cu-FeO_x@2AC	Fe	568.40	56.840
	Cu	338.33	33.833
Cu-FeO_x@3AC	Fe	557.72	55.772
	Cu	323.48	32.348
Cu-FeO_x@4AC	Fe	498.80	49.880
	Cu	281.33	28.133

2.3 初始PMS质量浓度对除藻效能的影响

反应体系初始PMS质量浓度，会影响除藻率[20-21]。如图6所示，当PMS为0.1 g/L时，最终藻去除率为76.38%，可能原因是当反应体系中PMS质量浓度处于很低的水平时，难以产生足够数量的自由基，参与目标污染物的链式反应。随着PMS质量浓度的增加，体系除藻率也在逐步上升，当PMS初始质量浓度为0.5 g/L时，铜绿微囊藻去除率可达97.25%。当PMS质量浓度达到0.6 g/L时，除藻率开始下降，可能原因是过多的PMS与生成的自由基发生反应，消耗了可参与污染物降解反应的·OH，SO_4^-·，导致除藻效能变差（式(1)～(2)）。在Li等[20]的探究中也有相类似的情况。

$$HSO_5^- + SO_4^-\cdot \rightarrow SO_5^- + SO_4^{2-} + H^+, \tag{1}$$

$$HSO_5^- + \cdot OH \rightarrow SO_5^- + H_2O。 \tag{2}$$

2.4 初始pH对除藻效能的影响

传统芬顿系统中，溶液pH值是影响反应的重要参数之一[22-23]。为了探究pH值对反应体系除藻效能的影响，设置5个不同的pH值（pH=3、5、6、8、10）进行实验。从图7可以看出，在90 min的反应时间内，藻去除率

均可以达到95%以上，其中当pH=6时，除藻率可达97.25%。传统芬顿系统特点之一是需要体系pH值在3附近，而发生铜绿微囊藻藻华的水体，pH一般在7~9之间[24]。

因此，相比于传统芬顿系统，Cu-FeO$_x$@AC活化PMS体系具有广泛的pH适用范围，更加适合于处理含藻量高，pH偏碱性的水体。

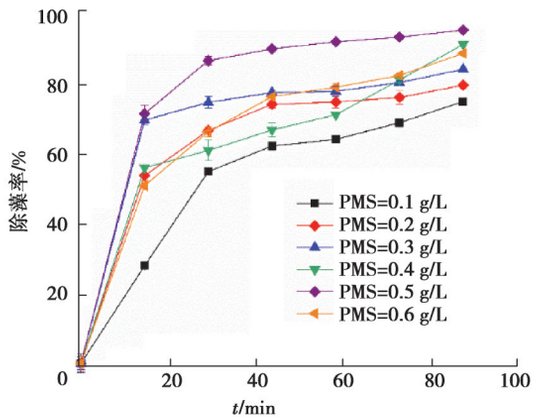


图6　不同初始PMS质量浓度对除藻效能的影响

Fig. 6　Efficacy of different initial PMS concentrations on

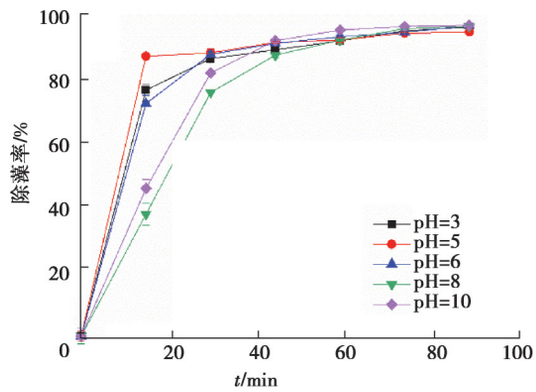


图7　不同初始pH值对除藻效能的影响

Fig. 7　Efficacy of different initial pH values on

2.5　不同体系对除藻效能的影响

在不存在PMS的条件下，采用AC、CuO与Fe_2O_3单体，Cu-FeO$_x$和复合材料Cu-FeO$_x$@2AC除藻，效果见图8。总体来看，3种单体材料对铜绿微囊藻的吸附率都不高，均未达30%。AC单体对藻的吸附率可达28.37%，但负载一定比例Cu-FeO$_x$单体后，吸附藻率迅速下降到18.16%，可能原因是AC表面负载了Cu-FeO$_x$单体，使得AC的吸附位点减少，削弱了材料对藻的吸附能力。

在存在PMS时，不同体系活化PMS除藻的效果比较，如图9所示。不投入复合催化剂时，单独的PMS几乎对藻细胞的存在无显著影响，除藻率仅为9.12%。体系AC+PMS除藻率可达42.07%，相较于PMS单独存在的体系，除藻率提升了33%左右，根据前面的研究可归因于AC对藻的吸附能力。然而，Cu-FeO$_x$+PMS体系除藻率仅为46.96%，相比AC+PMS体系除藻率并无大的改进，且CuO或Fe_2O_3+PMS体系除藻率也不超过30%，表明3种单体和Cu-FeO$_x$都无法很好地活化PMS，参与和目标降解物的链式反应。研究Cu-FeO$_x$@2AC+PMS体系可以发现，反应前15 min，除藻率迅速上升至66.56%，随后除藻率稳步提升。在90 min的反应时间内，总除藻率可稳定在80%，相比于不添加AC提高了31.72%，可能原因是新加入的AC单体充当了Cu-FeO$_x$催化剂的载体，减少了Cu-FeO$_x$催化剂之间的团聚，增加了与溶液的接触面积，使得更多的Fe^{3+}、Cu^{2+}参加了活化PMS这一过程。

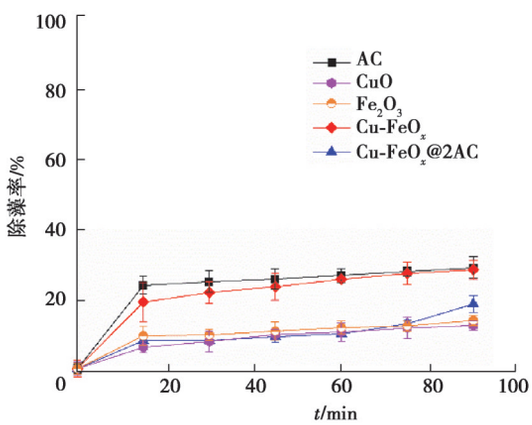


图8　不同催化剂对藻的吸附能力

Fig. 8　Adsorption capacity of different catalysts for algae

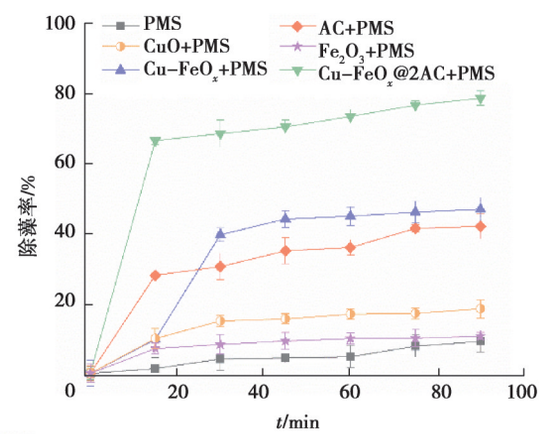


图9　不同体系的除藻能力

Fig. 9　Different systems' algae removal capacity

2.6 Cu-FeO*x*@AC复合材料重复利用性研究

取 OD_{680}=0.14的藻液(初始藻细胞密度为每升 1.4×10^9 个)200 mL,调节pH至6,加入0.5 g/L的PMS,0.2 g/L复合催化剂Cu-FeO_x@2AC,每隔半小时取一次样。反应90 min后,将收集的混合液在振荡器上混合均匀,用磁铁分离。用NaOH和超纯水多次洗涤催化剂,使用高速离心机在5 000 r/min的速度下离心回收催化剂。离心后,依次加入超纯水、无水乙醇各在离心机内清洗2次。最后,把催化剂放入60 ℃真空干燥箱干燥,蒸干后以备下次使用。上述过程循环5次,研究复合催化剂Cu-FeO_x@2AC的重复利用性。

如图10所示,第1次实验90 min内,除藻率可达97.25%,铜绿微囊藻可以被去除绝大部分;第2次循环使用后,除藻率仍有87.91%,相较于第一次实验仅下降9.34%,表明复合催化剂Cu-FeO_x@2AC具有良好的可回收利用性。从第3次循环实验开始,铜绿微囊藻去除率的下降速度开始放缓,可能是催化剂Cu-FeO_x@2AC表面吸附了一部分藻细胞及其降解产物,使催化剂表面形成了相对稳定的状态,溶出至反应体系中的Fe、Cu元素减少。最终,经过5次循环实验,除藻率仍有61.54%。总体来看,复合催化剂Cu-FeO_x@2AC具有一定的重复利用性。

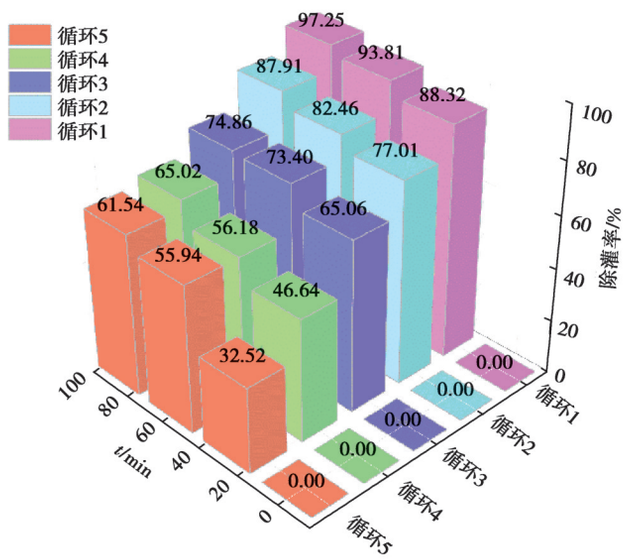


图10 复合催化剂的重复使用性研究

Fig. 10 Reusability of composite catalyst

2.7 Cu-FeO*x*@AC催化PMS反应机理

传统过渡金属活化PMS的反应机理,主要有基于·OH、$SO_4^{\cdot-}$的自由基氧化反应理论,和基于空穴(h^+)和单线态氧($^1O_2$)的非自由基反应机理。为了详细探究Cu-FeO_x@AC活化PMS体系的除藻机理,确定复合催化剂活化PMS体系起主要作用的自由基,进行了淬灭实验。

如图11所示,添加不同自由基淬灭剂,对比Cu-FeO_x@AC活化PMS体系除藻率。甲醇是一种常用的·OH和$SO_4^{\cdot-}$淬灭剂,反应常数 $k(\cdot OH)\approx9.7\times10^8$ L(mol·s)$^{-1}$、$k(SO_4^{\cdot-})\approx2.5\times10^7$ L/(mol·s);而叔丁醇是常用的·OH淬灭剂,其反应常数 $k(\cdot OH)$在 $3.8\sim7.6\times10^8$ L/(mol·s)之间,但对$SO_4^{\cdot-}$抑制作用差($k(SO_4^{\cdot-})\approx4.0\times10^5$ L/(mol·s))[25, 26]。$^1O_2$是PMS产生的重要非自由基反应产物之一[27],所以可选糠醇作为$^1O_2$的淬灭剂($k(\cdot OH)\approx1.5\times10^{10}$ L/(mol·s)、$k(^1O_2)\approx1.2\times10^8$ L/(mol·s)),通过藻去除率的变化判断体系是否产生了$^1O_2$;通过苯醌抑制超氧自由基($\cdot O_2^-$),$\cdot O_2^-$可能是由于Fe、Cu元素在相关活化反应中产生的[28],如式(3)~(7)所示。通过投加EDTA-2Na(乙二胺四乙酸二钠),可确认体系是否存在具有氧化能力的空穴(h^+)[29]。当投加4 mmol/L EDTA-2Na后,体系的除藻率下降至49.66%,表明在复合催化剂活化PMS体系除藻过程中,空穴氧化是一个重要的影响因素。但是当对苯醌为4 mmol/L时,除藻率只有47.52%,表明在与目标污染物的降解反应中$\cdot O_2^-$比空穴占主导作用。

$$Cu(II)+HSO_5^-+H_2O\rightarrow Cu(I)+\cdot O_2^-+3H^++SO_4^{2-}, \tag{3}$$

$$Fe(III)+HSO_5^-+H_2O \rightarrow Fe(II)+\cdot O_2^-+3H^++SO_4^{2-}, \tag{4}$$

$$Cu(I)+2HSO_5^- \rightarrow Cu(II)+\cdot O_2^-+2HSO_4^-, \tag{5}$$

$$Fe(II)+2HSO_5^- \rightarrow Fe(III)+\cdot O_2^-+2HSO_4^-, \tag{6}$$

$$2\cdot O_2^-+H_2O \rightarrow 2^1O_2+H_2O_2+2OH^-。 \tag{7}$$

由表 3 可知，·OH、SO_4^-· 对除藻的贡献率加起来不超过 30%，且体系起主要作用的是 h^+，$\cdot O_2^-$ 等氧化基团，其次是 ·OH，$^1O_2$。这与图 11 实验结果相吻合。

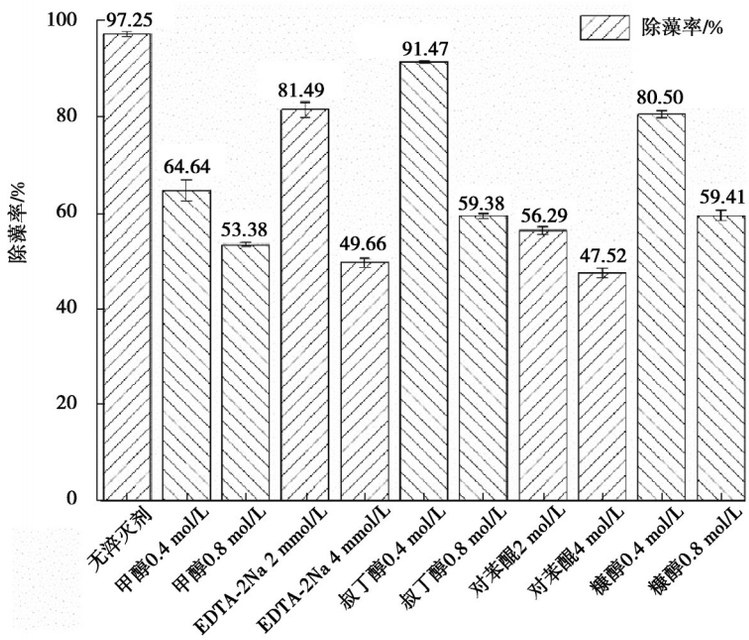


图 11　屏蔽剂对 Cu-FeO$_x$@AC/PMS 体系除藻率的影响

Fig. 11　Effects of shielding agent on algae removal rate of Cu-FeO$_x$@AC/PMS system

表 3　屏蔽剂对除藻率的影响及相应自由基的贡献率

Table 3　Effects of shielding agent on algae removal rate and contribution rate of radicals

淬灭剂质量浓度/(m·L^{-1})	除藻率/%					
	不添加淬灭剂	甲醇	叔丁醇	对苯醌	糠醇	EDTA-2Na
0.4	97.25	64.64	91.47	—	80.50	—
0.8	97.25	53.38	59.38	—	59.41	—
2	97.25	—	—	56.29	—	81.49
4	97.25	—	—	47.52	—	49.66

淬灭剂质量浓度/(m·L^{-1})	自由基贡献率/%						
	·OH + SO_4^-·(甲醇)	SO_4^-·	$^1O_2$	$^1O_2$+·OH (糠醇)	·OH (叔丁醇)	$\cdot O_2^-$ (对苯醌)	h^+ (EDTA-2Na)
0.4	19.60	16.13	46.31	49.78	3.47	—	—
0.8	26.68	3.64	14.12	37.16	23.04	—	—
2	—	—	—	—	—	24.62	9.47
4	—	—	—	—	—	30.25	28.95

用 XPS 研究复合材料反应前后元素的价态变化，进一步探体系除藻机理。从图 12(a)XPS 全谱图可知，复合材料 Cu-FeO$_x$@AC 主要由 Cu、Fe、O、C 组成。对比反应前后，铜和铁的强度都有所下降，可能是复合催化剂在活化 PMS 时，部分铜、锰离子溶出，促进了自由基 SO_4^-·、$\cdot O_2^-$ 和 ·OH 的产生，导致铁、铜离子含量均

减少。

碳元素 C 1s 高分辨 XPS 图如 12(b)，C 1s 图谱主峰分为 3 个峰，依次对应 C═C—OH 键(288.18 eV)，C—O C—O 键(286.38 eV)，C—C 键(284.78 eV)。在复合材料催化 PMS 活性后，C═C—OH 的峰面积增加，C—O 明显左移，说明复合催化剂受到了氧化作用的影响，这个过程可能与催化 PMS 产生 $\cdot O_2^-$、·OH 有关[30]。

从图 12(c)中 Cu 2p 的高分辨图看出，在反应前 953.78 eV 和 933.98 eV 两个主峰分别对应于 Cu $2p_{1/2}$、Cu $2p_{3/2}$，941.78~944.08 eV 之间的双峰是卫星峰，可能对应的是 Cu $2p_{3/2}$[31]。除藻反应后，(943.00±10.00) eV 附近的卫星峰谱峰强度减小，代表 Cu $2p_{3/2}$ 的主峰略微移动到结合能较高的地方，说明反应可能存在还原作用，复合催化剂表面存在 Cu(II)转变为 Cu(I)的情况，并连续发生铜元素之间的价态转换[26]，见式(8)~(10)。

$$Cu(II)+HSO_5^-\rightarrow Cu(I)+H^++SO_5^{-\cdot}, \tag{8}$$

$$SO_5^{-\cdot}+SO_5^{-\cdot}\rightarrow SO_4^{-\cdot}+SO_4^{-\cdot}+O_2, \tag{9}$$

$$Cu(I)+HSO_5^-\rightarrow Cu(II)+\cdot OH+SO_4^{2-}。 \tag{10}$$

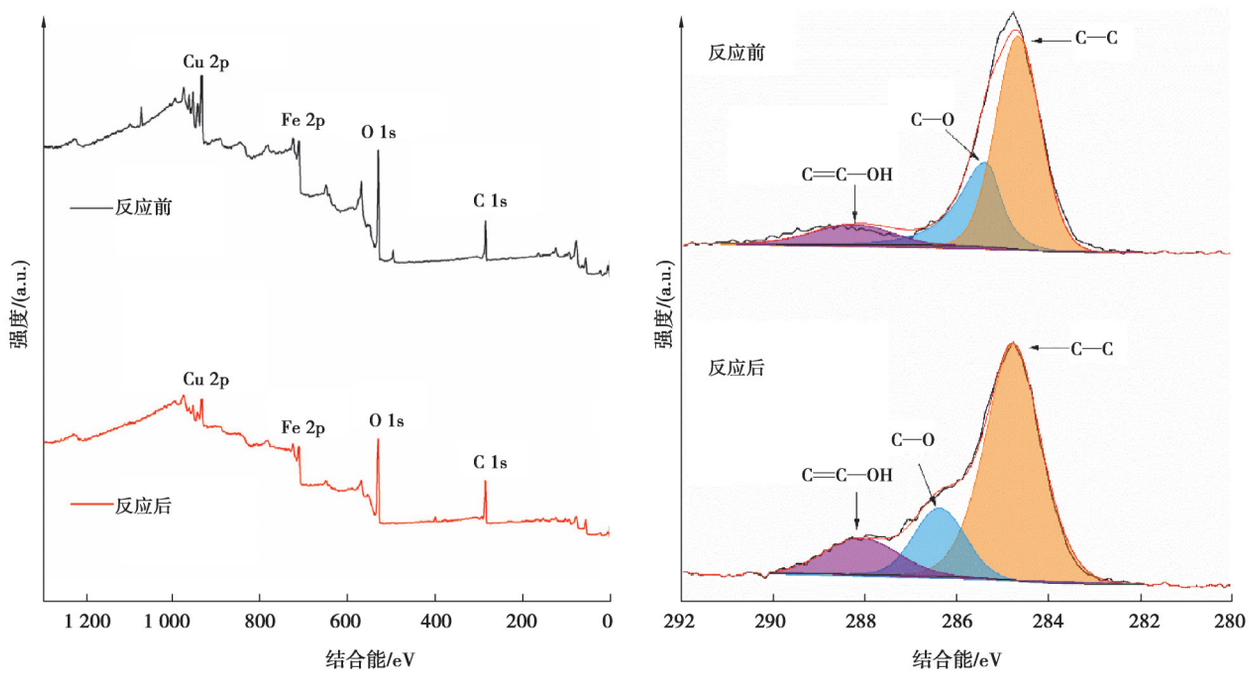
图 12(d)是铁元素 Fe 2p XPS 高分辨谱。在 723.78 eV 和 710.88 eV 处的峰分别是 Fe $2p_{1/2}$ 和 Fe $2p_{3/2}$ 原子轨道。分峰拟合后，可知 Fe 元素存在 Fe(II)和 Fe(III)，且在 719.28、713.68 eV 处有 Fe(III)和 Fe(II)卫星峰存在。复合催化剂参与体系的反应后，709.78 eV 处的 Fe(II)峰向着结合能增大的方向偏移，说明体系存在 Fe(II)向 Fe(III)的转化，并且 724.28eV 处的 Fe(III)峰面积减小，可能存在 Fe(III)向 Fe(II)转变[32]，或铜铁之间存在电子相互转移，见式(11)~(13)。

$$Fe(III)+HSO_5^-\rightarrow Fe(II)+H^++SO_5^{-\cdot}, \tag{11}$$

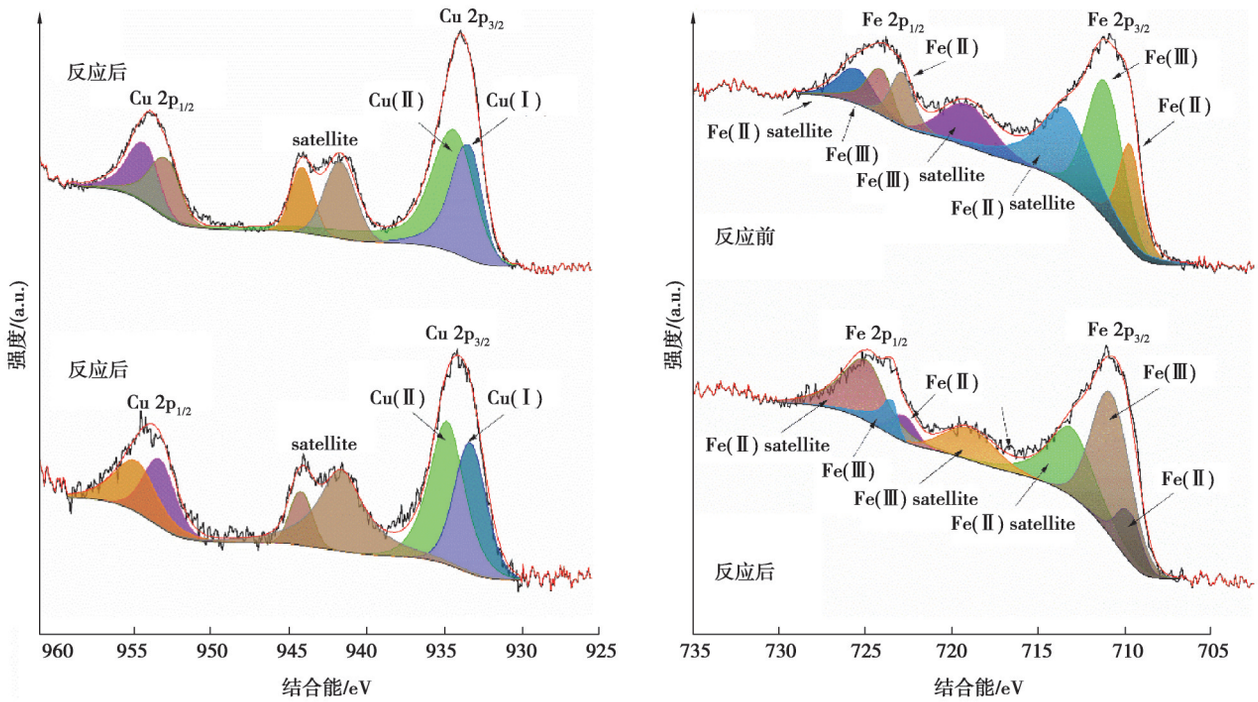
$$Fe(II)+HSO_5^-\rightarrow Fe(III)+\cdot OH+SO_4^{2-}, \tag{12}$$

$$Fe(III)+Cu(I)Fe(II)+Cu(II)。 \tag{13}$$

总之，多种作用参与了铜绿微囊藻的降解，如图 13 所示。复合材料不仅能吸附藻细胞，降低溶液含藻率，还可通过活化 PMS 还原 HSO_5^-，促进 Fe(III)与 Fe(II)、Cu(II)与 Cu(I)的相互转变，克服了传统芬顿体系铁泥过多的局限[33]，并产生多种氧化活性产物(h^+，$\cdot O_2^-$ 为主，·OH、$SO_4^{-\cdot}$ 和 $^1O_2$ 次之)，实现藻细胞结构的破坏和去除。



(a)全谱XPS谱图 (b)C 1s



(c) Cu 2p　　(d) Fe 2p

图 12　反应前后 Cu-FeO$_x$@AC 的全谱 XPS 谱图、C 1s、Cu 2p 和 Fe 2p 高分辨图

Fig. 12　XPS spectra of full spectrum (a), C 1s (b), Cu 2p (c) and Fe 2p (d) of Cu-FeO$_x$@AC before and after the reaction

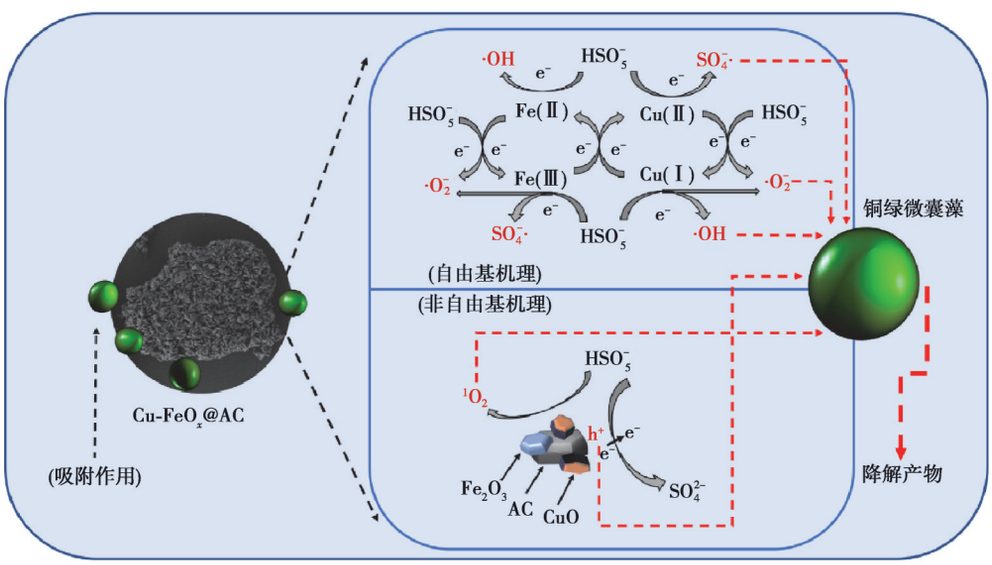


图 13　AC 负载铁铜双金属氧化物活化 PMS 体系除藻机理图

Fig. 13　Algae removal mechanism of Cu-FeO$_x$@AC/PMS system

3　结　论

1）采用水热法和高温煅烧法，成功制备铜铁双金属氧化物 Cu-FeO$_x$ 并使其负载在 AC 表面，得到 Cu-FeO$_x$@AC 复合催化剂。通过多种表征，发现 Cu-FeO$_x$ 主要是 CuO 和 Fe_2O_3。

2)当初始pH=6,藻细胞密度为每升1.4×10^9个,使用催化剂0.5 g/L,PMS 0.2 g/L时,降解90 min,体系对铜绿微囊藻的降解率可达97.25%。Cu-FeO_x@AC活化PMS体系相较于Cu-FeO_x和AC,除藻率都有明显提升。

3)通过不同体系下除藻效能对比,自由基淬灭实验和XPS分析,对除藻机理进行了研究。结果表明,复合催化剂可以通过吸附一部分藻细胞降低其在溶液中的含量,还可活化PMS还原HSO_5^-,促进Fe(III)与Fe(II)、Cu(II)与Cu(I)之间的相互转变,产生多种氧化基团(h^+,$\cdot O_2^-$为主,$\cdot OH$、$SO_4^-\cdot$和$^1O_2$为辅),实现藻细胞的破坏和去除。

参考文献

[1] Zhang H X, Li B Y, Liu Y P, et al. Immunoassay technology: research progress in microcystin-LR detection in water samples[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127406.

[2] Fan G D, You Y F, Wang B, et al. Inactivation of harmful cyanobacteria by Ag/AgCl@ZIF-8 coating under visible light: efficiency and its mechanisms[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 256: 117866.

[3] Pan G, Zou H, Chen H, et al. Removal of harmful cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils III. Factors affecting the removal efficiency and an in situ field experiment using chitosan-modified local soils[J]. Environmental Pollution, 2006, 141(2): 206-212.

[4] Liu S Y, Lai C, Li B S, et al. Role of radical and non-radical pathway in activating persulfate for degradation of p-nitrophenol by sulfur-doped ordered mesoporous carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123304.

[5] Wang W Q, Chen M, Wang D B, et al. Different activation methods in sulfate radical-based oxidation for organic pollutants degradation: catalytic mechanism and toxicity assessment of degradation intermediates[J]. Science of the Total Environment, 2021, 772: 145522.

[6] Ma Q L, Zhang H X, Zhang X Y, et al. Synthesis of magnetic CuO/$MnFe_2O_4$ nanocompisite and its high activity for degradation of levofloxacin by activation of persulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 848-860.

[7] Zhu J L, Wang S, Li H C, et al. Degradation of phosphonates in co(II)/peroxymonosulfate process: performance and mechanism[J]. Water Research, 2021, 202: 117397.

[8] Bai L M, Liu Z H, Wang H R, et al. Fe(II)-activated peroxymonosulfate coupled with nanofiltration removes natural organic matter and sulfamethoxazole in natural surface water: Performance and mechanisms[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274: 119088.

[9] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(13): 3705-3712.

[10] Wang J Q, B H, Yang M, et al. Anaerobically-digested sludge disintegration by transition metal ions-activated peroxymonosulfate (PMS): comparison between Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+} and Mn^{2+}[J]. Science of the Total Environment, 2020, 713: 136530.

[11] Liang H Y, Zhang Y Q, Huang S B, et al. Oxidative degradation of p-chloroaniline by copper oxidate activated persulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 218: 384-391.

[12] Wu L Y, Yu Y B, Zhang Q, et al. A novel magnetic heterogeneous catalyst oxygen-defective $CoFe_2O_{4-x}$ for activating peroxymonosulfate[J]. Applied Surface Science, 2019, 480: 717-726.

[13] Xian G, Niu L J, Zhang G M, et al. An efficient CuO-γFe_2O_3 composite activates persulfate for organic pollutants removal: Performance, advantages and mechanism[J]. Chemosphere, 2020, 242: 125191.

[14] Lyu J C, Ge M, Hu Z, et al. One-pot synthesis of magnetic CuO/Fe_2O_3/$CuFe_2O_4$ nanocomposite to activate persulfate for levofloxacin removal: investigation of efficiency, mechanism and degradation route[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124456.

[15] Verma M, Kumar A, Singh K P, et al. Graphene oxide-manganese ferrite (GO-$MnFe_2O_4$) nanocomposite: one-pot hydrothermal synthesis and its use for adsorptive removal of Pb^{2+} ions from aqueous medium[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 315: 113769.

[16] Belaissa Y, Saib F, Trari M. Removal of amoxicillin in aqueous solutions by a chemical activated carbons derived from Jujube nuts: adsorption behaviors, kinetic and thermodynamic studies[J]. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, 2022, 135: 1011-1030.

[17] 袁太康. Cu^{2+}强化Fe^{2+}活化过硫酸盐降解有机污染物的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2021.
Yuan T K. Study on Cu^{2+} enhanced Fe^{2+} activated persulfate degradation of organic pollutants[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2021. (in Chinese)

[18] Spataru A, Jain R, Chung J W, et al. Enhanced adsorption of orthophosphate and copper onto hydrochar derived from sewage sludge by KOH activation[J]. RSC Advances, 2016, 6(104): 101827-101834.

[19] Stoia M, Muntean E, Pacurariu C, et al. Thermal behavior of $MnFe_2O_4$ and $MnFe_2O_4$/C nanocomposite synthesized by a solvothermal method[J]. Thermochimica Acta, 2017, 652: 1-8.

[20] Li Z L, Guo C S, Lyu J C, et al. Tetracycline degradation by persulfate activated with magnetic Cu/$CuFe_2O_4$ composite: efficiency, stability, mechanism and degradation pathway[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 373: 85-96.

[21] Cao X Q, Xiao F, Lyu Z W, et al. $CuFe_2O_4$ supported on montmorillonite to activate peroxymonosulfate for efficient ofloxacin degradation[J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 44: 102359.

[22] 向平, 江雨竹, 姜文超, 等. 载铁ACF/Ni阴极电化学体系除藻效能与机制[J]. 中国环境科学, 2020, 40(11): 5010-5019.
Xiang P, Jiang Y Z, Jiang W C, et al. Efficiency and mechanism of algae removal by electrochemical system using iron-loaded ACF/Ni cathode[J]. China Environmental Science, 2020, 40(11): 5010-5019.(in Chinese)

[23] Escobedo E, Cho K, Chang Y S. Electrochemical activation of hydrogen peroxide, persulfate, and free chlorine using sacrificial iron anodes for decentralized wastewater treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 423: 127068.

[24] 张青田, 王新华, 林超, 等. 水体pH和铜绿微囊藻增殖的关系研究[J]. 水生态学杂志, 2011, 32(2): 52-56.
Zhang Q T, Wang X H, Lin C, et al. Study on the relationship between pH and cell proliferation of microcystis aeruginosa[J]. Journal of Hydroecology, 2011, 32(2): 52-56.(in Chinese)

[25] Yin R L, Guo W Q, Wang H Z, et al. Selective degradation of sulfonamide antibiotics by peroxymonosulfate alone: direct oxidation and nonradical mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 2539-2546.

[26] 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]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 309: 87-96.

[27] Cheng X, Guo H G, Zhang Y L, et al. Non-photochemical production of singlet oxygen via activation of persulfate by carbon nanotubes[J]. Water Research, 2017, 113: 80-88.

[28] Fan J H, Qin H H, Jiang S M. Mn-doped g-C3N4 composite to activate peroxymonosulfate for acetaminophen degradation: the role of superoxide anion and singlet oxygen[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 723-732.

[29] 丁丽丹, 周家斌, 刘文博, 等. CuO/Bi_2O_3光催化耦合过一硫酸盐氧化降解盐酸四环素[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 898-910.
Ding L D, Zhou J B, Liu W B, et al. Oxidative degradation of tetracycline hydrochloride by CuO/Bi_2O_3 photocatalysis coupling with peroxymonosulfate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(3): 898-910.(in Chinese)

[30] Zou J J, Yu J F, Tang L, et al. Analysis of reaction pathways and catalytic sites on metal-free porous biochar for persulfate activation process[J]. Chemosphere, 2020, 261: 127747.

[31] Feng Y, Liu J H, Wu D L, et al. Efficient degradation of sulfamethazine with $CuCo_2O_4$ spinel nanocatalysts for peroxymonosulfate activation[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 280: 514-524.

[32] 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]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124345.

[33] Pan Z L, Qian X F. Porous carbons for use in electro-Fenton and Fenton-like reactions[J]. 新型炭材料, 2022, 37(1): 180-195.
Pan Z L, Qian X F. Porous carbons for use in electro-Fenton and Fenton-like reactions[J]. New Carbon Materials, 2022, 37(1): 180-195.(in Chinese)

（编辑　郑　洁）