



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201908056

中图分类号 X703

文献标识码 A

焦昭杰, 陈立功, 柳云骐, 等. 硫酸铜类芬顿法去除双酚 A[J]. 环境工程学报, 2020, 14(6): 1521-1528.

JIAO Zhaojie, CHEN Ligong, LIU Yunqi, et al. Bisphenol A removal by Fenton-like oxidation with copper sulfate as catalyst[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(6): 1521-1528.

硫酸铜类芬顿法去除双酚 A

焦昭杰¹, 陈立功¹, 柳云骐², 龚海峰¹, 张贤明¹, 高旭^{3,*}

1. 重庆工商大学废油资源化技术与装备教育部工程研究中心, 重庆 400067

2. 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 青岛 266580

3. 重庆工商大学智能制造服务国际科技合作基地, 重庆 400067

第一作者: 焦昭杰(1981—), 男, 博士, 助理研究员。研究方向: 高级氧化技术。E-mail: jiaozhaojie2001@ctbu.edu.cn

*通信作者: 高旭(1971—), 男, 博士, 教授。研究方向: 工业污水处理工艺等。E-mail: gaouxu@cqu.edu.cn

摘要 在水处理应用中, 为解决 Fenton 法通常需较低 pH 的局限性, 提出了以硫酸铜为催化剂的类芬顿反应体系, 以双酚 A(BPA) 为目标污染物, 分别考察了催化剂用量、 H_2O_2 用量、反应温度、BPA 初始浓度和 pH 对 BPA 去除效果的影响, 分析了反应过程中 pH 和羟基自由基浓度的变化。结果表明: 在催化剂用量为 $0.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 为 $78\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、BPA 为 $152\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应温度为 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 65 min 的条件下, BPA 和 TOC 的去除率分别为 95.4% 和 85.9% ; 所建立的硫酸铜类芬顿反应体系, 相比 Fenton 反应体系具有更宽的 pH 适应范围, 可以在 $\text{pH}=3.0\sim 10.1$ 下进行反应, 无需调节反应液的 pH, 且出水水质颜色好, 成本低。以上研究结果可为有机废水的高效处理提供理论与技术支持, 具有广阔的应用前景。

关键词 硫酸铜; 类芬顿; 去除双酚 A; 有机废水

化工、制药及个人护肤品等行业产生的一些新兴有机污染物如内分泌干扰物、药物、杀虫剂等通过各种途径进入到了天然水体当中, 这些被污染的水体普遍具有毒性大、新型污染物众多和难生物降解等特点^[1-2]。双酚 A(bisphenol A, BPA) 是内分泌干扰物中的一种, 分子结构如图 1 所示。其被广泛用于聚碳酸酯、环氧树脂、抗氧化剂、增塑剂、油漆、农药等方面^[3]。有研究^[4-5]表明, BPA 具有雌激素作用, 摄取低浓度就能破坏人体的内分泌系统, 造成不育、畸胎等, 对人体的危害是持续性、累积和不可逆的, 对家畜和野生动物的健康也会产生极大的影响。因此, 寻求一种经济高效的解决 BPA 污染的方法具有重大的现实意义。

近年来, 对 BPA 的去除方法主要有物理、生物及高级氧化法。传统的物理去除法如膜技术、离子交换以及活性炭吸附等仅能实现污染物的相转移, 需要进一步后续处理^[6]。生物法对含有生物毒性的酚类、醛类、酸类降解去除时会表现出很大的局限性^[7-9]。高级氧化法如光催化^[3]、电催化^[10]、Fenton-类芬顿^[11]和超声氧化^[12]等对 BPA 的降解去除具有降解彻底、反应速度快、二次污染小等特点。但光、电催化、超声氧化等仍处于实验室阶段, 工程应用难度大, Fenton 法在水处理中有较多应用, 但存在出水水质偏黄、pH 局限于 3 左右、含铁污泥需要进一步处理等缺点^[13]。本

收稿日期: 2019-08-09; 录用日期: 2019-11-25

基金项目: 中泰战略国际科技创新合作重点专项(2016YFE0205600); 重庆市教委项目(KJQN201900823, KJQN201800813, KJZD-K201800801); 重庆工商大学项目(1956004, KFJJ2018062)

研究提出了以硫酸铜为催化剂的类芬顿法,主要考察了催化剂、 H_2O_2 用量、反应温度、BPA初始浓度和pH对BPA去除效果的影响,以期为处理此类有机废水提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料与仪器

BPA($C_{15}H_{16}O_2$ 、Adamas 试剂有限公司)、香豆素($C_9H_6O_2$ 、Adamas 试剂有限公司)、7-羟基香豆素($C_9H_6O_3$ 、Acros)、氯化铜($CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 、广东省化学试剂工程技术研究中心)、硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)、硫酸铁($Fe_2(SO_4)_3$)、硫酸锰($MnSO_4 \cdot H_2O$)均购自成都市科隆化学品有限公司,硝酸铜($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$)、硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)、二氧化钛(TiO_2)购自成都市科龙化工试剂厂,双氧水(H_2O_2 、30%)购自重庆川东化工(集团)有限公司,以上均为分析纯。紫外可见分光光度计(UV-2550、日本岛津)、恒温水浴振荡器(SHA-C、金坛市易晨仪器制造有限公司)、离心机(TGL20M-II、金坛市城西春兰实验仪器厂)、总有机碳(TOC)分析仪(TOC-VCPN、日本岛津)、荧光分光光度计(F-7100、日本HITACHI)、pH计(FE20、瑞士梅特勒)。

1.2 实验方法

在放置于恒温水浴振荡器的具塞锥形瓶中,进行BPA模拟废水的类芬顿催化氧化去除反应。向锥形瓶中加入一定量的由蒸馏水和BPA配成的模拟BPA废水溶液,然后分别加入一定量的硫酸铜催化剂和质量分数为30%的 H_2O_2 ,之后在 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下反应。取不同反应时间条件下的反应液,经离心分离后,取其上清液分别测定TOC和吸光度值。

1.3 分析方法

BPA的浓度可通过紫外-可见分光光度法建立的BPA浓度标准曲线来计算,其特征吸收波长为276.4 nm,全波长扫描结果见图2。总有机碳由TOC仪测定。 H_2O_2 浓度由钛盐光度法^[14]测定。反应过程中产生的 $\cdot OH$ 由香豆素捕获,通过荧光分光光度仪定量检测反应过程中产生的7-羟基香豆素,从而推算 $\cdot OH$ 浓度^[15]。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的筛选

为了筛选成本低廉、效果较好的催化剂,主要考察了过渡金属化合物在类芬顿反应体系中对BPA的去除效果,结果如图3所示。图4和图5分别为BPA和 H_2O_2 的浓度标准曲线。由图3可知,硫酸铜、氯化铜和硝酸铜3种铜类化合物对BPA的去除效果相差不多,在65 min内,去除率均超过了95%。硫酸锰对BPA的去除效果最差,去除率仅有52.6%。硫酸亚铁和硫酸铁对BPA的去除率分别为85.4%和86.9%,效果相对较差,但反应后水质呈褐黄色、浑浊,在离心分离后,水质依然偏黄,沉淀3 d后水质才较澄清。从实验结果来看,3类含铜化合物的效果较好,由于氯化铜在溶液中含有氯离子,对水质有二次污染,硝酸铜存在硝酸根离子,在酸性条件下有一定的氧化能力,为此,本研究选择硫酸铜作为评价类芬顿催化氧化去除能力的最佳催化剂。

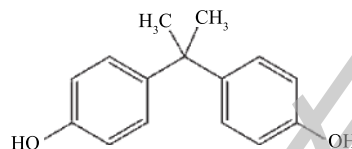


图1 双酚A的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of bisphenol A

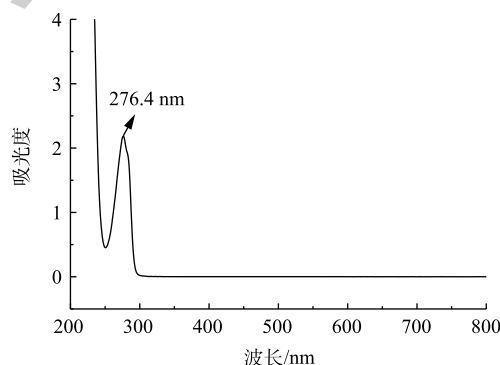


图2 BPA的紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 UV-vis adsorption spectroscopy of BPA

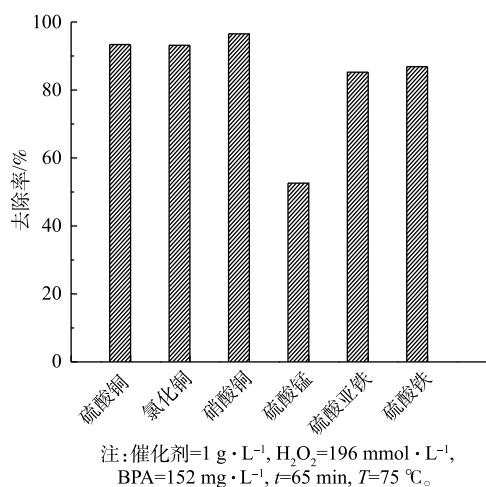


图3 过渡金属化合物对类芬顿体系去除 BPA 性能的影响

Fig. 3 Effects of transition metal compounds on BPA removal by Fenton-like system

2.2 催化剂用量对 BPA 去除效果的影响

分别考察了 BPA 溶液挥发、单独 H₂O₂ 氧化和单独催化剂对 BPA 去除效果的影响。结果表明, 在反应 2 h 后, BPA 溶液的挥发、单独 H₂O₂ 的氧化和单独催化剂对去除率的贡献分别为 8.9%、8.5% 和 8.6%, 由图 3 可知, 3 种铜类化合物在 65 min 内对 BPA 的去除率均超过了 95%, 这说明催化剂和双氧水的协同作用是类芬顿法去除 BPA 模拟废水的关键。

催化剂用量对 BPA 去除效果的影响结果如图 6 所示。由图 6 可知: 当催化剂用量在 0.4 g·L⁻¹ 以下时, 反应 15 min 后, BPA 的去除率约为 73.5%; 在反应 65 min 后, 达到约 90%。当催化剂用量为 0.8 g·L⁻¹ 时, 去除效果最好; 在反应 65 min 和 95 min 后, BPA 的去除率分别为 95.4% 和 96.6%, 比在其他条件下的 BPA 去除率均提高了约 4%, TOC 去除率分别为 83.6% 和 85.9%。当超过最佳催化剂用量时, BPA 去除率稍有下降。这可能归因于在较合适催化剂用量条件下, 反应体系中产生的·OH 和其消耗达到一个平衡, 当催化剂用量继续增大时, 其会催化 H₂O₂ 产生大量的·OH, 导致其自身的消耗反应加速, 最终生成 H₂O、HO₂ 和 O₂ 而被消耗掉^[16]; 另一方面, 过量的·OH 与 H₂O₂ 会反应生成具有抑制·OH 能力的 HO₂·, 导致类芬顿体系去除效果降低^[17]。

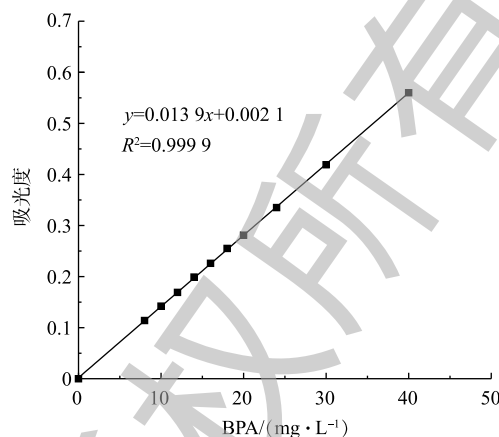


图4 BPA 的标准曲线

Fig. 4 Standard curve of BPA

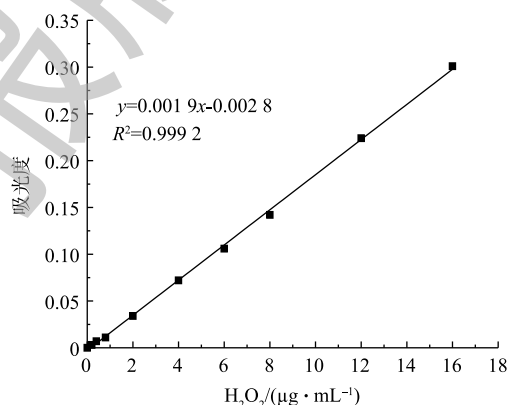
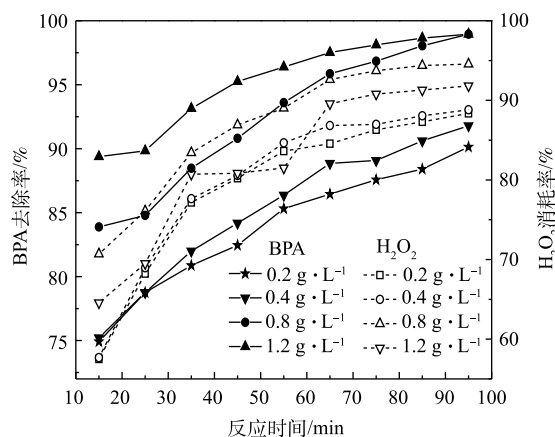


图5 H₂O₂ 的标准曲线

Fig. 5 Standard curve of H₂O₂

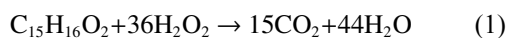


注: H₂O₂=78 mmol·L⁻¹, BPA=152 mg·L⁻¹, pH=6.6, T=75 °C。

图6 催化剂用量对类芬顿系统去除 BPA 性能的影响
Fig. 6 Effect of catalyst dosage on BPA removal by Fenton-like system

2.3 H₂O₂用量对BPA去除效果的影响

H₂O₂的理论需求量计算方程如式(1)所示。



196 mmol·L⁻¹为H₂O₂理论需求量的12.4倍。

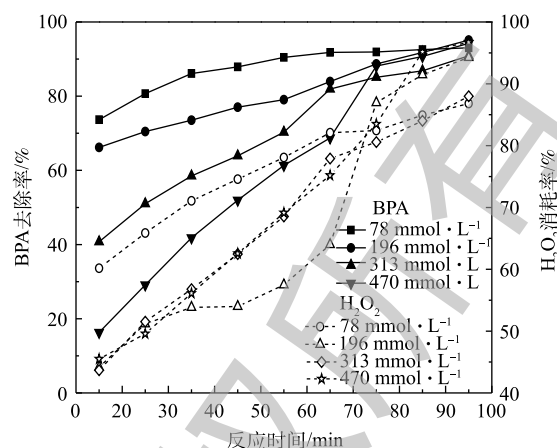
由图7可知,当H₂O₂用量为78 mmol·L⁻¹时,BPA的去除率最高,在反应65 min后,BPA的去除率为91.8%,H₂O₂的消耗率为82.1%。随着H₂O₂用量的增加,BPA的去除率下降,当H₂O₂用量增加到470 mmol·L⁻¹时,在反应65 min后,BPA的去除率下降到68.8%。这说明H₂O₂用量对BPA的去除效果具有显著的影响。当H₂O₂过量时,会导致类芬顿反应对BPA的去除效果大幅下降,这可归因于·OH与过量的H₂O₂发生了自身消耗反应^[16,18]。

2.4 反应温度对BPA去除效果的影响

反应温度对BPA去除效果的影响如图8所示。由图8可知,反应温度对BPA的去除率影响很大,当反应温度从55℃升高至85℃时,反应15 min后,BPA的去除率从31.3%升高到86.6%,H₂O₂的消耗率从37%升高到81.4%。当反应65 min后,在55、65、75和85℃下,BPA的去除率分别为65.5%、83.1%、91.8%和98.6%,H₂O₂的消耗率分别为52.3%、67.3%、82.1%和96.9%。由此可知,反应温度对BPA的去除和H₂O₂的消耗影响较大。通过观察在不同温度下溶液颜色的变化可知:在55℃时,溶液呈浅紫红色;在65℃时,在前25 min内,溶液先呈浅紫红色,后变为透明;在85℃时,溶液呈透明状态。这可归因于随着反应温度的升高,H₂O₂活化导致·OH的生成量增加,同时提高了反应物分子间发生有效碰撞的概率,缩短了催化诱导期^[19],加速了反应过程。由于更高的温度,会加速H₂O₂分解^[20],综合考虑,本研究选择75℃为最佳反应温度。

2.5 BPA初始浓度对BPA去除效果的影响

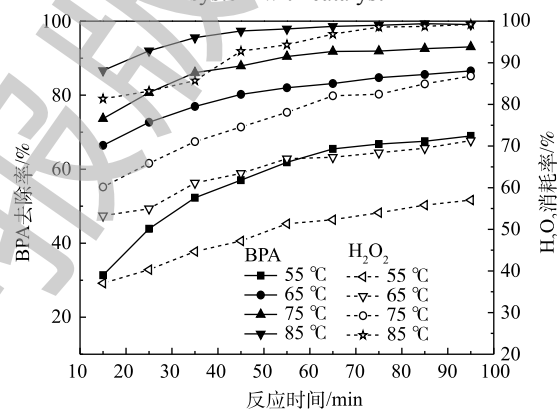
BPA初始浓度对BPA去除效果的影响如图9所示。由图9可知,BPA初始浓度对去除效果影响较大。在反应65 min后,当BPA浓度从40.1 mg·L⁻¹增加到331 mg·L⁻¹时,BPA的去除率从97.4%下降到91.9%,这说明随着BPA浓度的增加,对·OH的需求也有所增加,导致



注:催化剂=0.2 g·L⁻¹, BPA=152 mg·L⁻¹, pH=6.6, T=75℃。

图7 H₂O₂用量对类芬顿系统去除BPA的性能影响

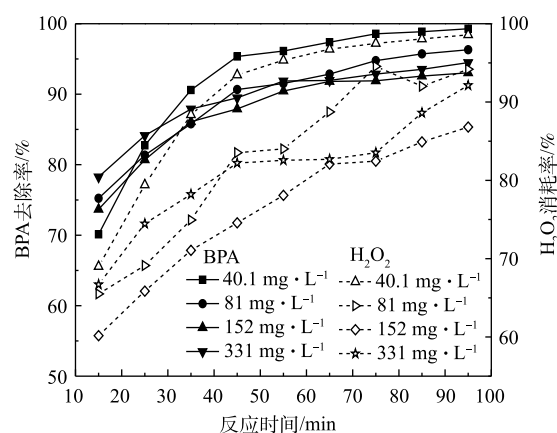
Fig. 7 Effect of H₂O₂ dosage on BPA removal by Fenton-like system with catalyst



注:催化剂=0.2 g·L⁻¹, H₂O₂=78 mmol·L⁻¹, BPA=152 mg·L⁻¹, pH=6.6。

图8 反应温度对类芬顿系统去除BPA性能的影响

Fig. 8 Effect of reaction temperatures on BPA removal by Fenton-like system



注:催化剂=0.2 g·L⁻¹, H₂O₂=78 mmol·L⁻¹, pH=6.6, T=75℃。

图9 初始浓度对类芬顿系统去除BPA性能影响

Fig. 9 Effect of initial concentrations on BPA removal by Fenton-like system

在相同催化剂、 H_2O_2 浓度和反应时间内,产生的强氧化性 $\cdot\text{OH}$ 不足以氧化足够多的BPA。由图9可知,BPA浓度对 H_2O_2 消耗率的影响显著,在反应65 min后, H_2O_2 消耗率从96.7%下降到82.7%,可归因于BPA具有双苯环结构且浓度较高,会导致空间位阻效应增强^[21],阻碍了 Cu^{2+} 与 H_2O_2 的充分接触,导致其分解变慢,体系产生 $\cdot\text{OH}$ 的速率下降。

2.6 初始pH对BPA去除效果的影响

初始pH对BPA去除效果的影响如图10所示。由图10可知,在pH为3.0~7.9,反应一定时间后,BPA的去除率均比较高。在早期反应阶段,BPA的去除率有小幅波动,反应15 min后,分别为70.2%、79.5%、73.7%和73%, H_2O_2 的消耗率差距较大,分别为18%、63.4%、60.2%和70.6%。这说明在早期反应阶段,pH对BPA的去除有一定影响,尤其是在弱酸条件下,可归因于弱酸性条件下 H_2O_2 的分解受到一定的抑制^[22]。随着反应的进行,体系pH可能升高, H_2O_2 的分解抑制解除;当反应65 min后,除了在pH=3.0的条件下,对应的BPA去除率偏低外,其他条件下对应的BPA去除率均在91%以上,在pH=7.9时,BPA的去除率可达到96.6%, H_2O_2 的消耗率达到最高值98.1%。

另外本研究考察了在其他pH条件下,BPA在类芬顿反应体系中的去除效果。结果表明,在pH=1.6和pH=2.0的条件下,BPA几乎没有被去除,此时 H_2O_2 的消耗率分别仅有4.9%和11.3%,这说明在强酸条件下,不利于 H_2O_2 分解为强氧化性 $\cdot\text{OH}$ 。有研究^[23]表明,过渡金属离子在溶液pH发生变化时,其价态可能发生变化,变为水合氧化物沉淀或变为带正电荷的多羟基配合物聚合物,从而易吸附 HO_2^- ,降低其活性,抑制 H_2O_2 的分解。

在pH=10.1时,当反应65 min后,BPA的去除率仍然高达86.6%, H_2O_2 消耗率达到100%;在pH=11.4和pH=12.0的条件下,当反应65 min后,BPA几乎没有去除,但 H_2O_2 完全消耗完,且观察到溶液均有红褐色沉淀生成。说明在强碱性条件下, H_2O_2 极不稳定,容易形成 HO_2^- ^[17],而 HO_2^- 是一种亲核试剂,易引发 H_2O_2 分解产生游离基,而 Cu^{2+} 也更容易与 OH^- 发生沉淀反应,故在强碱性条件下不利于类芬顿反应的进行。从pH对BPA去除效果来看,采用硫酸铜作为催化剂的类芬顿法,相比Fenton法,一般需要在pH 2~4条件下反应,具有更宽的pH适应范围,故其优势更为显著。

2.7 反应过程中pH和羟基自由基浓度的变化

考察反应过程中pH和羟基自由基浓度的变化,可为后续进一步考察降解机理和路径提供依据。另外随着反应的进行,反应体系pH的变化,是否会超出催化剂的pH适应范围,需要进一步分析。通过考察羟基自由基浓度的变化来反映其是否参与了氧化反应。 $\cdot\text{OH}$ 浓度通过荧光法间接测定,经全谱荧光扫描确定:香豆素的最大激发波长为277 nm,最大发射波长为392 nm;7-羟基香豆素的最大激发波长为321 nm,最大发射波长为452.6 nm。图11为7-羟基香豆素的标准滴定曲线。

图12为反应过程中pH和 $\cdot\text{OH}$ 浓度的变化情况。由图12可知,在硫酸铜类芬顿反应体系中,pH在早期升高后,又有小幅的下降,这可能是因为在在此过程中生成了酸性中间产物。当这些中间产物转化为其他物质后,pH又逐渐升高,但升高幅度并不大,体系pH维持在6.7左右,比初始pH稍高。这表明尽管体系pH发生了变化,但催化剂依然在pH适应范围内,同时说明BPA在硫

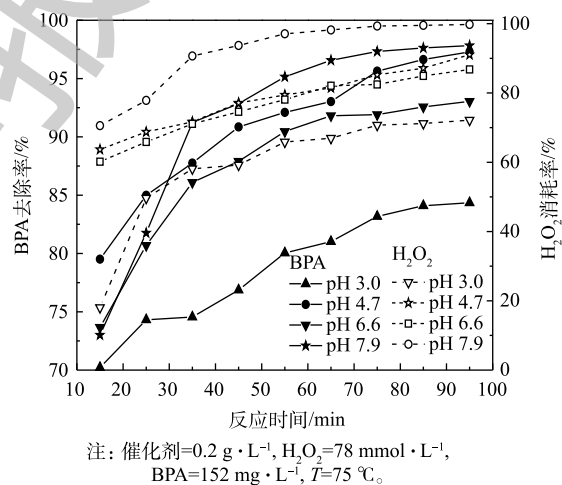


图10 初始pH对类芬顿系统去除BPA性能的影响
Fig. 10 Effect of pH on BPA removal by Fenton-like system

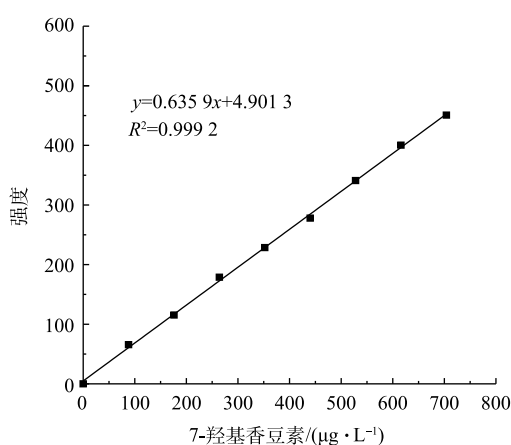


图 11 7-羟基香豆素标准曲线

Fig. 11 Standard curve of 7-Hydroxycoumarin

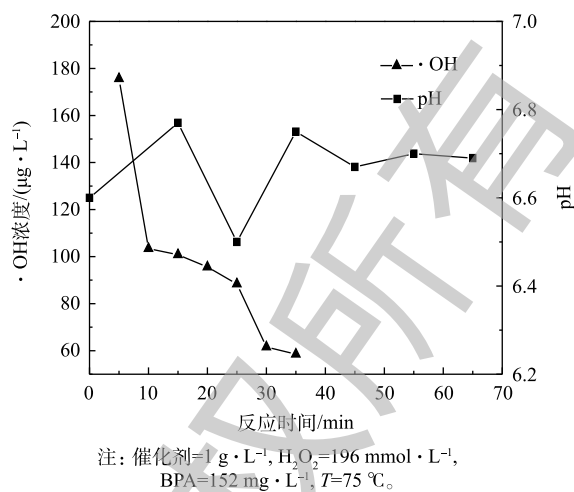


图 12 反应过程中 pH 和 ·OH 浓度的变化

Fig. 12 Changes of pH and ·OH concentration in Fenton-like system

酸铜类芬顿反应体系中的结构受到破坏，可能有弱碱性中间产物生成。此外，在类芬顿反应体系中，随着反应时间的延长，体系中·OH的浓度呈逐渐下降趋势，这说明大量的·OH参与了BPA的氧化降解去除反应。

3 结论

1) 在早期反应阶段，提高催化剂用量有利于反应的快速进行，但反应后期，受催化剂用量影响不大； H_2O_2 用量对BPA的去除影响较大，随着 H_2O_2 用量的增大，去除率明显降低；随着反应温度的升高BPA的去除率增大；BPA的去除随浓度的增加有一定的下降。反应过程中溶液的pH变化不大。

2) 在催化剂用量为 $0.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 为 $78\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、BPA为 $152\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和反应温度为 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下，反应65 min后，BPA和TOC的去除率分别为95.4%和85.9%。

3) 以硫酸铜为催化剂，采用类芬顿法对BPA进行催化氧化去除，相比Fenton法一般需要在pH 2~4条件下反应更具优势，其具有更宽的pH适应性，可以在pH=3.0~10.1的条件下反应，无需调节反应液的pH，具有一定的应用前景。

参考文献

- [1] HAMDAOUI O, MEROUANI S. Impact of seawater salinity on the sonochemical removal of emerging organic pollutants[J/OL]. [2019-08-01]. Environmental Technology, 2018: 1-9. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1564071>.
- [2] WANG Q, YANG Z M. Industrial water pollution, water environment treatment, and health risks in China[J]. Environmental Pollution, 2016, 218: 358-365.
- [3] OH W, LOK L, VEKSHA A, et al. Enhanced photocatalytic removal of bisphenol A with Ag-decorated S-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ under solar irradiation: Performance and mechanistic studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 333: 739-749.
- [4] 祝雅杰, 吴云霄, 杨林, 等. ZnO-ZnCr₂O₄混合金属氧化物的制备及其光催化降解双酚A[J]. 环境科学学报, 2016, 36(7): 2428-2435.
- [5] COJOCARUA B, ANDREI V, TUDORACHE M, et al. Enhanced photo-removal of bisphenol pollutants onto gold-modified

- photocatalysts[J]. *Catalysis Today*, 2017, 284: 153-159.
- [6] ACOSTA R, NABARLATZ D, SÁNCHEZ-SÁNCHEZ A, et al. Adsorption of bisphenol A on KOH-activated tyre pyrolysis char[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(1): 823-833.
- [7] ZHU H, MA W H, HAN H J, et al. Catalytic ozonation of quinoline using nano-MgO: Efficacy, pathways, mechanisms and its application to real biologically pretreated coal gasification wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 91-99.
- [8] 孙怡, 于利亮, 黄浩斌, 等. 高级氧化技术处理难降解有机废水的研发趋势及实用化进展[J]. *化工学报*, 2017, 68(5): 1743-1756.
- [9] JI Q, TABASSUM S, HENA S, et al. A review on the coal gasification wastewater treatment technologies: Past, present and future outlook[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 126: 38-55.
- [10] AHMADZADEH S, DOLATABADI M. Modeling and kinetics study of electrochemical peroxidation process for mineralization of bisphenol A; a new paradigm for groundwater treatment[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 254: 76-82.
- [11] PACHAMUTHU M P, KARTHIKEYAN S, MAHESWARI R, et al. Fenton-like removal of bisphenol A catalyzed by mesoporous Cu/TUD-1[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 393: 67-73.
- [12] DIETRICH M, FRANKE M, STELTER M, et al. Removal of endocrine disruptor bisphenol A by ultrasound-assisted electrochemical oxidation in water[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 39: 741-749.
- [13] LEIFELD V, DOS SANTOS T P M, ZELINSKI D W, et al. Ferrous ions reused as catalysts in Fenton-like reactions for remediation of agro-food industrial wastewater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 222: 284-292.
- [14] VIJAYALAKSHMI V, SENTHILKUMAR P, MOPHIN-KANI K, et al. Bio-removal of bisphenol A by pseudomonas aeruginosa PAb1 isolated from effluent of thermal paper industry: Kinetic modeling and process optimization[J]. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 2019, 11(1): 56-65.
- [15] 王桂燕, 夏笠, 迂君. 有机硅功能化碳纳米球: 合成及可见光催化活性[J]. *无机化学学报*, 2017, 33(2): 299-306.
- [16] 吕来, 胡春. 多相芬顿催化水处理技术与原理[J]. *化学进展*, 2017, 29(9): 981-999.
- [17] 冯梅, 陈炜鸣, 潘旭秦, 等. 紫外辐射 H_2O_2 与PMS氧化准好氧矿化垃圾床渗滤液尾水[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(9): 3744-3753.
- [18] 夏冬冬, 曹昉, 武琪, 等. 黄钾铁矾类Fenton法处理难降解有机物喹啉[J]. *工业水处理*, 2019, 39(3): 46-50.
- [19] 周世伟, 陈善任, 薛朋, 等. 催化湿式过氧化氢氧化苯酚的诱导期研究[J]. *环境工程技术学报*, 2016, 6(2): 111-116.
- [20] 蔡先明, 秦侠, 张丽, 等. 催化湿式氧化法处理垃圾渗滤液[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(1): 189-193.

- [21] 黎巍, 刘志威, 解新安, 等. 二苯乙烯对秸秆纤维素超临界乙醇裂解转化液化产物的影响[J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(9): 1064-1073.
- [22] 李阳, 王芬, 于雷, 等. 催化芬顿氧化处理苯酚废水[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(1): 267-272.
- [23] 于冬梅, 陈克复, 赵传山, 等. 重金属离子在碱性 H_2O_2 溶液中的存在形态及其对 H_2O_2 的催化分解作用[J]. *中国造纸学报*, 2006, 21(2): 78-81.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Bisphenol A removal by Fenton-like oxidation with copper sulfate as catalyst

JIAO Zhaojie¹, CHEN Ligong¹, LIU Yunqi², GONG Haifeng¹, ZHANG Xianming¹, GAO Xu^{3,*}

1. Engineering Research Center for Waste Oil Recovery Technology and Equipment, Ministry of Education, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China

2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China

3. National Base of International Science and Technology Cooperation for Intelligent Manufacturing Service, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China

*Corresponding author, E-mail: gaouxu@cqu.edu.cn

Abstract In order to solve the limitations of low pH needed by the Fenton oxidation in water treatment, a Fenton-like reaction system with copper sulfate as catalyst was developed. In this study, bisphenol A (BPA) was taken as the target pollutant, the effects of catalyst dosage, hydrogen peroxide dosage, reaction temperature, BPA initial concentration and pH on BPA removal were investigated, respectively. And the variations of pH and hydroxyl radical concentration were analyzed during the oxidation reaction. The results showed that the removal efficiencies of BPA and TOC were 95.4% and 85.9%, respectively, at the catalyst dosage of $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, hydrogen peroxide content of $78 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, BPA content of $152 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ and reaction time of 65 min. The copper sulfate based Fenton-like system had a wider pH adaptability than Fenton one, which was pH 3.0~10.1. Thus there was no need to adjust the pH of raw water in the Fenton-like system, and the treated water showed less color and the treatment cost was low. This study can provide theoretical and technical support for the efficient treatment of organic wastewater, and has broad application prospects.

Keywords copper sulphate; Fenton-like; removing bisphenol A; organic wastewater