

化学品与环境

CuO 催化分离膜活化过一硫酸盐去除水中亚甲基蓝的研究

王振霖^{1a}, 张园^{1a}, 吴丹^{1a}, 张立宝², 尚小圆^{1a}, 刘宇琪^{1a}, 赵焕新^{*1}

(1.沈阳化工大学 a.环境与安全工程学院, b.沈阳市化工污染控制重点实验室, 辽宁 沈阳 110142;

2.沈阳工大蓝金环保产业技术研究院, 辽宁 沈阳 110013)

摘要:采用共沉淀法制备了 CuO 纳米片, 将 CuO 纳米片通过加压和抽滤固定方式负载到纤维膜表面, 制成催化分离膜。在温度 25 °C、pH 7、过一硫酸盐浓度为 0.5 mmol/L、CuO 纳米片负载量为 79.58 g/m²、驱动压力为 5×10⁻³ MPa 的条件下, 催化分离膜在 10 min 内对 20 mg/L 亚甲基蓝(MB)溶液的去除率达到 98%以上, 纯水通量为 457 L/(m²·h)。通过自由基捕获实验确定¹O₂是催化分离膜降解 MB 的主要活性氧物种。

关键词:膜分离技术; 高级氧化技术; 氧化铜; 催化分离膜; 亚甲基蓝

中图分类号: X522 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2025)02-0061-06

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0380

Study on the Removal of Methylene Blue from Water by Activation of Peroxymonosulfate using CuO Catalytic Separation Membrane WANG Zhen-lin^{1a}, ZHANG Yuan^{1a}, WU Dan^{1a}, ZHANG Li-bao², SHANG Xiao-yuan^{1a}, LIU Yu-qi^{1a}, ZHAO Huan-xin^{*1} (1a.College of Environmental and Safety Engineering, 1b.Shenyang Key Laboratory of Chemical Pollution Control, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2.SUT-LONGKING Institute of Environmental Industrial Technology, Shenyang 110013, China)

Abstract: CuO nanosheets were successfully prepared by the co-precipitation method. CuO nanosheets were loaded on the fiber membrane by pressure and filtration to prepare the catalytic separation membrane. The removal rate of 20 mg/L methylene blue (MB) can reach 98% win 10 minutes with the pure water flux of 457 L/(m² h), under the conditions of temperature 25 °C, pH 7, peroxymonosulfate concentration of 0.5 mmol/L, CuO nanosheet loading of 79.58 g/m² and driving pressure of 5×10⁻³ MPa. The radical quenching experiments confirmed that ¹O₂ was the main reactive oxygen species for the degradation of MB by the catalytic separation membrane.

Key words: membrane separation technology; advanced oxidation processes; CuO; catalytic separation membrane; methylene blue

印染废水成分复杂、色度高、毒性高且可生化性低^[1,2], 排放到水体中不仅会给水体生态环境带来破坏, 还危害着人类的健康。因此, 处理印染废水对环境保护具有重要意义。膜分离技术作为一种高效分离技术, 因为具有能耗低、操作简单、分离效率高、环境友好等优点^[3], 广泛应用于水处理领域。但膜分离技术只有截留和过滤作用, 并不具有彻底降解有机污染物的能力。高级氧化技术(AOPs)可以产生强氧化性的自由基, 如超氧阴离子自由基(O₂⁻)、单线态氧分子(¹O₂)、羟基自由基(·OH)以及硫酸根自由基(SO₄⁻)等^[4], 从而将有机污染物彻底矿化为 CO₂ 和 H₂O。与·OH 相比, SO₄⁻具有更高的氧化还原电位($E^0 = 2.5 \sim 3.1 \text{ V vs NHE}$)^[5]、更广泛的 pH 适用范围(4.0 ~ 9.0)^[6]和更长的半衰期(30 ~

40 μs)^[7,8]等优点。近年来研究者将基于 SO₄⁻的高级氧化技术(SR-AOPs)和膜分离技术相耦合形成催化分离膜用于去除有机污染。如 Fan 等^[9]制备了 CoFe₂O₄ 修饰的平板陶瓷膜, 在死端过滤下, 通过活化过一硫酸盐(PMS)降解氧氟沙星(OFX), 20 min 对 OFX 的去除效率可达到 100%。基于 SR-AOPs 的催化分离膜弥补了膜分离技术

收稿日期: 2024-08-09; 修回日期: 2024-10-21

基金项目: 辽宁省自然科学基金面上项目(2023-MS-237); 辽宁省教育厅面上项目(JYTMS20231513); 沈阳市“揭榜挂帅”项目(22-316-3-11); 2024 辽宁省属本科高校基本科研业务费专项资金资助项目(LJ212410149020)。

作者简介: 王振霖(2000-), 男, 山东烟台人, 硕士生, 主要研究方向为高级氧化水处理。

通讯作者: 赵焕新, E-mail: zhaohuanxin@syuct.edu.cn。

无法降解有机污染物的缺陷,能够实现对有机污染物的高效去除。

设计和制备基于 SR-AOPs 的催化分离膜的关键是选择高活性的催化层材料。金属氧化物因具有较高的 PMS 活化效率、二次污染小、无需能源输入等优点被广泛研究^[10]。目前,常见的金属氧化物有 CuO、Co₃O₄ 等。虽然 Co 是活化 PMS 最有效的催化剂,但是 Co 毒性高,Co 离子浸出会对水环境产生危害。CuO 低毒无害、对 PMS 催化活性高,并且可以在较为温和的条件下活化过氧二硫酸盐(PDS)/PMS 产生 SO₄^{·-}和 ·OH^[11]。Wei 等^[12]制备了 CuO 纳米片用于活化 PMS 研究对 4-氯酚(4-CP)降解效果,发现在 pH 为 3~10 的环境下,5 min 时可完全降解 4-CP。因此选用 CuO 作为催化材料制备成催化分离膜不仅可以实现对污染物的截留而且能够活化 PMS 高效去除水中的有机污染物。

本文采用沉淀法合成 CuO 纳米片,通过抽滤和高压固定使催化功能层与膜基底结合,制备出 CuO 催化分离膜,以亚甲基蓝(MB)为目标有机污染物探究催化分离膜活化 PMS 能力及对 MB 的降解效率。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

JSM-6260LV 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社);D8 Advance 型 X-射线衍射仪(德国布鲁克公司);DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限公司);SX2-4-10NP 型箱式电阻炉(上海一恒科学仪器有限公司);PrecisaXB120A 型电子分析天平(上海精密仪器仪表有限公司);78-1 型磁力搅拌器(江苏荣华仪器制造有限公司);孔径 0.22 μm 纤维素滤膜(CA,上海市新亚净化器械厂);AP16010684 型 AP-01P 真空泵(天津奥特塞恩斯仪器有限公司);v-1000 型可见分光光度计(上海翱艺仪器有限公司)。

过硫酸氢钾(PMS,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);亚甲基蓝(MB)、苯酚(phenol)(分析纯,山东西亚化学工业有限公司);氢氧化钠(NaOH)、三水硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O)、氯化钠(NaCl)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、硝酸钠(NaNO₃)、硝酸钾(KNO₃)、腐殖酸(HA)、叔丁醇(TBA)(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);

对苯醌(*p*-BQ,分析纯,美国 Maya Geagent 公司);糠醇(FFA,分析纯,国药集团化学试剂有限公司);甲醇(MeOH,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司)。

1.2 CuO 催化分离膜的制备

称取 7.248 g Cu(NO₃)₂·3H₂O 溶解于 40 mL 去离子水中。滴加 30 mL NaOH 溶液,在 90 °C 下搅拌 2 h。离心、洗涤后得到的沉淀物在 400 °C 下煅烧 2 h,升温速率为 5 °C/min,煅烧结束后冷却至室温,经研磨得到 CuO 纳米片粉末。称取 0.1 g CuO 纳米片粉末均匀分散于 20 mL 去离子水中,通过抽滤和加压固定的方式使 CuO 负载于纤维素滤膜上,制成 CuO 纳米片催化分离膜。

1.3 MB 的降解实验

CuO 催化分离膜对 MB 降解性能的测试实验在室温(25±2) °C 条件下进行,取 200 mL(20 mg/L) MB 溶液,向溶液中加入浓度为 0.5 mol/L 的 PMS 溶液,形成含有 0.5 mmol/L PMS 的 MB 原水样。使用 CuO 催化分离膜,在操作压力为 5×10⁻³ MPa 下,过滤处理 MB 原水样,并在一定时间间隔取处理后的水样,用可见分光光度计测定 MB 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 CuO 的表征分析

通过 XRD 对 CuO 晶体结构进行分析,结果如图 1a 所示。该实验方法制备的 CuO 样品在 2θ 为 32.520°、35.553°、38.730°、46.308°、48.761°、51.345°、53.411°、58.315°、61.569°、66.227°、68.140°、72.414°和 75.232°处的峰分别归属于 CuO 的(110)、(-111)、(111)、(-112)、(-202)、(112)、(020)、(202)、(-113)、(-311)、(220)、(311)和(-222)晶面。与 CuO 标准卡(JCPDS 05-0661)高度吻合,未发现明显的杂质峰,证明成

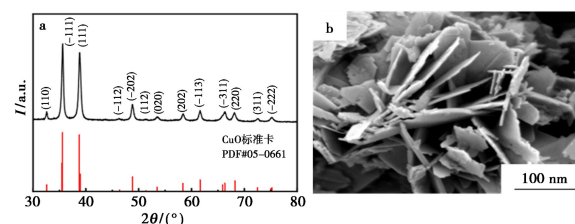


图 1 CuO 的 XRD 图谱(a)和 CuO 纳米片的 SEM 图(b)

Fig.1 XRD spectrum of CuO(a) and SEM image of CuO nanosheets(b)

功制备了纯度较高的 CuO。

利用 SEM 观察 CuO 形貌,结果如图 1b 所示。CuO 呈现出厚度约为 30 nm、大小 300~1 000 nm 之间的不规则的纳米片状结构,这种形貌有利于暴露出更多的活性位点,提高催化效率。

2.2 CuO 催化分离膜催化性能研究

2.2.1 CuO 催化分离膜纯水通量的考察

图 2 为不同 CuO 负载量的催化分离膜的纯水通量-压力曲线。不同催化剂负载量的 CuO 催化分离膜的纯水通量均与压力呈线性正相关,说明催化分离膜膜孔是不可压缩的。CuO 催化分离膜在操作压力为 5×10^{-3} MPa 条件下,当 CuO 负载量从 15.92 g/m² 增加到 79.58 g/m²,纯水通量从 1518 L/(m²·h) 下降至 457 L/(m²·h),这是因为堆叠的 CuO 纳米片将纤维素膜基底的膜孔覆盖,导致纯水通量下降。因此,选择负载量为 79.58 g/m² 的催化分离膜进行后续实验。

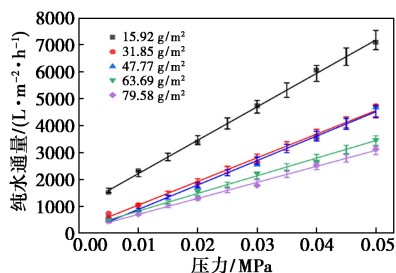


图 2 CuO 催化分离膜的纯水通量曲线

Fig.2 Pure water flux curve of CuO catalytic separation membrane

2.2.2 CuO 催化分离膜对 MB 的降解性能测试

如图 3 所示,CuO 催化分离膜在没有 PMS 存在的情况下,在前 1 min 对 MB 的去除率可达 60%,在 2 min 后对 MB 的去除效果迅速降低。在前 1 min 对 MB 的去除效果是因为 CuO 催化分离膜自身的吸附作用,经过 4 min 达到吸附平衡后,去除率迅速降低,说明单独依靠 CuO 催化分离膜的过滤筛分功能无法去除 MB。仅有 PMS 的情况下,纤维素膜在前 1 min 对 MB 的去除率为 40%,在 1 min 后迅速下降,在 10 min 时仅有 8% 的 MB 被去除,说明 PMS 自身的氧化能力较弱,无法直接氧化分解 MB。在 PMS 辅助下,当催化分离膜的 CuO 负载量为 15.92 g/m² 时,运行 10 min 后对 MB 的去除率达到 95% 以上。当催化分离膜 CuO 负载量为 79.58 g/m² 时,运行 10 min 后对 MB 的去除率接近 99%。证明了在 PMS 的辅助下 CuO 催化分离膜催化效果良好。

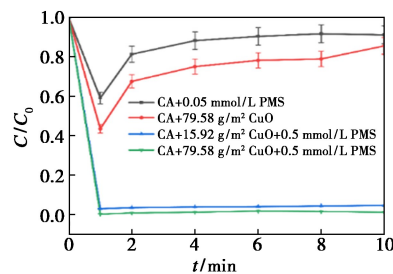


图 3 不同体系对亚甲基蓝去除性能的影响

Fig.3 Effect of different systems on the removal performance of methylene blue

2.3 各反应条件参数对 CuO 催化分离膜催化性能的影响

2.3.1 CuO 催化剂负载量的影响

由图 4 可以观察到,CuO 催化分离膜对 MB 的去除率与其负载量呈正相关。随着 CuO 负载量增加,CuO 催化分离膜对 MB 的去除率在 10 min 内从 95.47% 上升至 98.86%。CuO 催化分离膜的负载量决定了活性位点数量,较低负载量下 MB 去除率有所降低,其原因是过低的负载量不能提供充足的活性位点,导致 MB 不能被充分的降解。较高负载量可以提供更多的活性位点,促进 ROS 的生成,对污染物具有更高的去除能力。

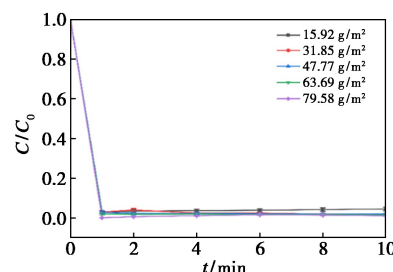


图 4 CuO 催化分离膜负载量对 MB 去除的影响

Fig.4 Effect of CuO catalytic separation membrane loading on MB removal

2.3.2 PMS 浓度的影响

如图 5 所示,当 PMS 浓度从 0.17 mmol/L 增加到 0.33 和 0.50 mmol/L,在 10 min 时,CuO 催化分离膜对 MB 的去除率从 92.18% 提升到 97.45% 和 98.86%,这是因为随着向体系引入的 PMS 浓度越高,CuO 活化 PMS 产生的 ROS 越多,催化分离膜对 MB 的去除率提高。但当 PMS 浓度进一步增加到 0.67 和 1.00 mmol/L 时,催化分离膜对 MB 的去除率增加不明显,这是因为 PMS 浓度过大时,会瞬间产生大量自由基,发生自由基自淬灭反应^[13]而引起 MB 去除率下降。因此,综

合考虑选用 0.5 mmol/L PMS 作为最佳条件。

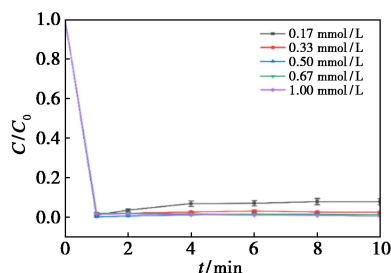


图 5 过一硫酸盐浓度对 MB 去除的影响

Fig.5 Effect of peroxymonosulfate concentration on MB removal

2.3.3 压力的影响

如图 6 所示,当操作压力从 0.005 MPa 增加到 0.010 MPa 时,CuO 催化分离膜对 MB 的去除率可达到 99.22%。但当操作压力继续增加,去除率反而下降。这是由于压力增加,流速加快,水力停留时间缩短,MB 不能与 CuO 活化 PMS 产生的 ROS 充分接触,导致催化分离膜对 MB 的去除率降低。

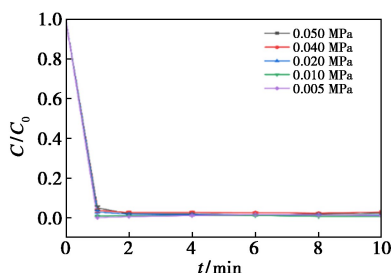


图 6 压力对 MB 去除的影响

Fig.6 Effect of pressure on MB removal

2.3.4 溶液初始 pH 的影响

如图 7 所示,在 pH 为 3~12 之间,CuO 催化分离膜对 MB 的去除率均达 98% 以上,说明 CuO 催化分离膜具有较宽的 pH 适用范围。在酸性条件下,带正电荷的铜离子与带负电荷的 PMS 之间的静电吸引作用有利于铜离子活化 PMS。但是当 pH 过低,溶液中 H^+ 浓度过高, H^+ 与 CuO 催化

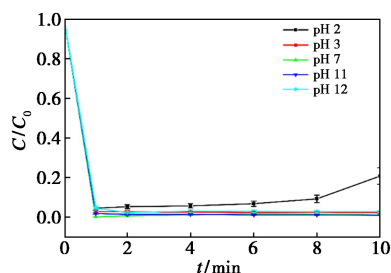


图 7 水样 pH 对 MB 去除的影响

Fig.7 Effect of water sample pH on MB removal

分离膜发生蚀刻作用,使活性位点损失。导致 MB 去除率下降。其次,在酸性条件下,PMS 所具有的 O—O 键与 H^+ 形成强氢键^[14],影响催化分离膜对 MB 的去除效果。在碱性条件下,PMS 主要以 SO_5^{2-} 形式存在, SO_5^{2-} 与带正电荷的 MB 的静电吸引作用有利于 MB 的快速降解。

2.4 催化机理的探究

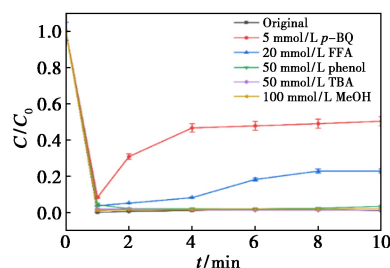
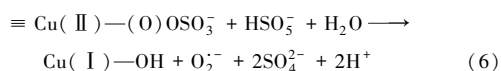
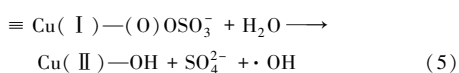
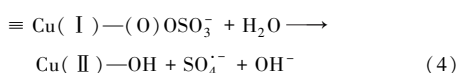
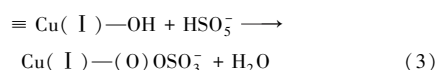
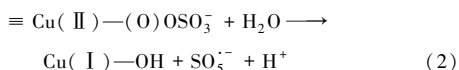
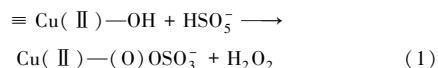
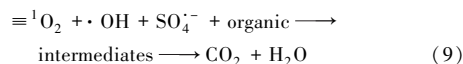
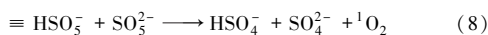
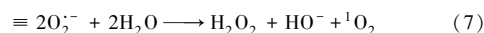


图 8 自由基捕获实验曲线

Fig.8 Experimental curves of free radical capture

如图 8 所示,以 p -BQ、FFA、phenol、TBA、MeOH 分别作为 $O_2^{\cdot-}$ 、 1O_2 、表面自由基、 $\cdot OH$ 以及 $SO_4^{\cdot-}$ 的猝灭剂,探究去除 MB 过程中起主要作用的 ROS。当向体系中加入 100 mmol/L 的 MeOH 和 50 mmol/L 的 TBA 和 phenol 时,对 MB 的去除率没有明显的抑制效果,说明 $\cdot OH$ 、表面自由基及游离态的 $SO_4^{\cdot-}$ 并不是去除 MB 主要的 ROS。而当向体系中引入 5 mmol/L 的 p -BQ 与 20 mmol/L 的 FFA 时,MB 的去除率分别下降了 49.23% 与 21.75%,这说明 $O_2^{\cdot-}$ 、 1O_2 是去除 MB 的主要 ROS。这一机理研究结果与 Wang 等^[15]的研究结果一致。据其研究,以 TEMP 作为自由基捕获剂进行电子顺磁共振分析(EPR),发现在 PMS/CuO-3 体系中检测到了 TEMP- 1O_2 的强三重态信号(1:1:1)特征峰,表明 PMS/CuO-3 体系中产生了 1O_2 ,并作为有机污染物非自由基降解途径中的主要反应物种。





根据上述淬灭实验结果,可以推测催化分离膜去除 MB 的主要过程。PMS 和 MB 附着到 CuO 表面,PMS 与 CuO 形成 $\text{Cu}(\text{II})-(\text{O})\text{OSO}_3^-$ 复合物(式(1)),之后通过电子转移生成的 $\text{Cu}(\text{I})-\text{OH}$ (式(2))与附着在 CuO 表面的 PMS 反应生成 $\text{Cu}(\text{I})-(\text{O})\text{OSO}_3^-$ (式(3)),然后生成少量的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{Cu}(\text{I})$ 被氧化成 $\text{Cu}(\text{II})$ (式(4)、(5))。与此同时, $\text{Cu}(\text{II})-(\text{O})\text{OSO}_3^-$ 与 PMS 之间反应生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ (式(6)),之后 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 直接氧化产生大量的 ${}^1\text{O}_2$ (式(7))与 PMS 自身产生的少量 ${}^1\text{O}_2$ (式(8))在催化剂表面将 MB 氧化分解为 CO_2 与 H_2O (式(9))。

根据文献[12], $\text{Cu}(\text{III})$ 在 MB 的降解过程中也起到促进作用。 CuO 催化分离膜在活化 PMS 降解 MB 过程中会存在 $\text{Cu}(\text{III})/\text{Cu}(\text{II})$ 价态转换过程。PMS 附着到 CuO 表面形成不稳定中间体 $\text{Cu}(\text{II})-(\text{O})\text{OSO}_3^-$, 中间体发生电子转移导致 $\text{O}-\text{O}$ 断裂,生成 $\text{Cu}(\text{III})$ 物种, $\text{Cu}(\text{III})$ 的亲电子特性与强供电子能力的 MB 发生电子转移, $\text{Cu}(\text{III})$ 直接氧化污染物,同时, $\text{Cu}(\text{III})$ 物种进一步活化 PMS 生成 $\text{SO}_5^{\cdot-}$, $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 自由基迅速重组生成 ${}^1\text{O}_2$ 。 $\text{Cu}(\text{III})$ 接收电子后被还原为 $\text{Cu}(\text{II})$,并再次与 PMS 反应生成 $\text{Cu}(\text{III})$,这种 $\text{Cu}(\text{III})/\text{Cu}(\text{II})$ 价态转换过程保证了 CuO 的持续催化活性。

2.5 催化剂实用性考察

2.5.1 CuO 催化分离膜的稳定性测试

如图 9 所示,用负载量为 79.58 g/m^2 的 CuO 催化分离膜处理 100 mL 含有 0.5 mmol/L PMS 的 MB 原水样,CuO 催化分离膜对 MB 的去除率高达 98%,在连续运行 10 次循环后,CuO 催化分

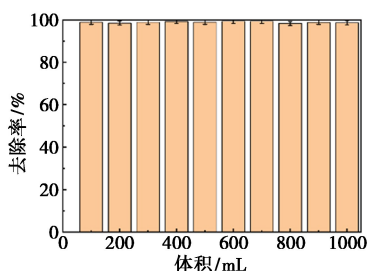


图 9 CuO 催化分离膜处理 MB 的稳定性

Fig.9 Stability of CuO catalytic separation membranes for MB treatment

离膜对 MB 的去除率仍旧稳定在 98% 以上,说明 CuO 催化分离膜具有良好的稳定性。

2.5.2 无机阴离子浓度的影响

为了探究无机阴离子对实验催化效果的影响,本文考察了 Cl^- 、 HCO_3^- 和 NO_3^- 对 CuO 催化分离膜降解 MB 性能的影响。如图 10 所示,当体系中 Cl^- 浓度为 0.2 mol/L 时,CuO 催化分离膜对 MB 的去除率仅下降了 3%。这是因为过量的 Cl^- 会与 PMS 发生反应生成低活性物质^[16],消耗了 PMS,导致去除率下降。当 HCO_3^- 浓度为 0.1 mol/L 时,去除率仅下降了 4%。这是因为 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 是产生 ${}^1\text{O}_2$ 的关键中间体, HCO_3^- 和解离的 CO_3^{2-} 会作为 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的淬灭剂与 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 发生反应^[17],从而抑制 ${}^1\text{O}_2$ 的生成,使去除率下降。当体系中 NO_3^- 浓度为 0.01 mol/L 时,CuO 催化分离膜对 MB 的去除率仅下降了 8%。体系中 NO_3^- 为 0.05 mol/L 时, NO_3^- 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生反应生成氧化能力较弱的 NO_2 ,随着 NO_3^- 浓度提高,体系中 NO_2 强度增大,对 PMS 活化具有抑制作用, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 生成量减少,降低了 MB 去除率^[18]。说明 CuO 催化分离膜具有良好的抗干扰能力。

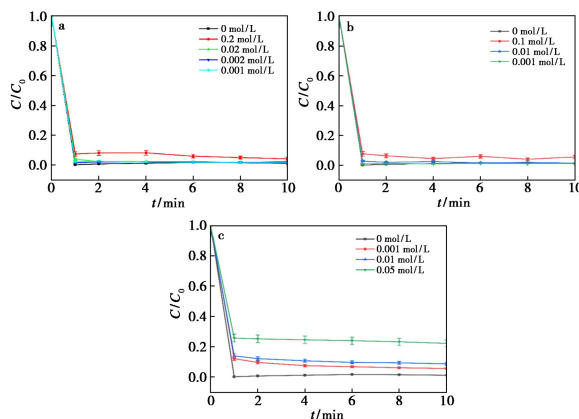


图 10 水样 Cl^- 浓度(a)、 HCO_3^- 浓度(b)和 NO_3^- 浓度(c)对 MB 去除的影响

Fig.10 Effect of concentration of Cl^- (a), concentration of HCO_3^- (b), and concentration of NO_3^- (c) in water samples on MB removal

2.5.3 无机阳离子浓度的影响

为了探究无机阳离子对实验催化效果的影响,本文考察了 Na^+ 与 K^+ 对 CuO 催化分离膜降解 MB 性能的影响。如图 11 所示,体系中 Na^+ 与 K^+ 浓度均为 0.01 mol/L ,CuO 催化分离膜对 MB 的去除率下降了 8% 与 9%,究其原因 NO_3^- 的存在

对 MB 去除起到了抑制作用。在排除 NO_3^- 的干扰后, Na^+ 与 K^+ 的存在对于 CuO 催化分离膜对 MB 的去除效果相近, 这表明无机阳离子对 CuO 催化分离膜降解 MB 没有明显的抑制作用。

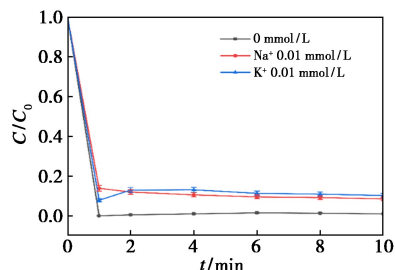


图 11 水样无机阳离子对 MB 去除的影响

Fig.11 Effect of inorganic cations in water samples on MB removal

2.5.4 天然有机质的影响

为了探究天然有机质对实验催化效果的影响, 本文考察了 HA 对 CuO 催化分离膜降解 MB 性能的影响。如图 12 所示, 当 HA 浓度为 5 mmol/L 时, CuO 催化分离膜在 10 min 内可以实现对 MB 的完全降解, 这表明 HA 的存在对 MB 的去除效果没有明显的抑制作用, 说明 CuO 催化分离膜具有良好的抗污染能力。

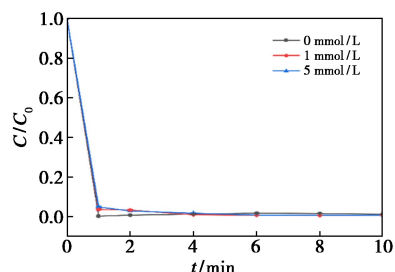


图 12 水样腐殖酸(HA)浓度对 MB 去除率的影响

Fig.12 Effects of concentrations of humic acid in water samples on MB removal rate

3 结论

3.1 本文成功制备了 CuO 催化分离膜并用于活化 PMS 降解 MB, 表现出良好的降解性能。

3.2 催化分离膜负载量为 79.58 g/m^2 , 温度 25°C , 驱动压力为 $5 \times 10^{-3} \text{ MPa}$, PMS 浓度为 0.5 mmol/L , pH 为 7 的实验条件下, CuO 催化分离膜在 10 min 内对 20 mg/L MB 溶液的去除率稳定在 98% 以上, 具有最佳的降解性能。

3.3 在驱动压力为 $5 \times 10^{-3} \text{ MPa}$ 的条件下, CuO 催化分离膜对 MB 的去除率高达 98%, 在连续运行 10 次循环后, CuO 催化分离膜对 MB 的去除率

仍旧稳定在 98% 以上, 说明 CuO 催化分离膜具有良好的稳定性。

3.4 通过自由基捕获实验确定 $^1\text{O}_2$ 是体系中降解 MB 的主要 ROS。

参考文献:

- [1] Mohammad D K, Ankit S, Mohammad Z K, Shamas T, Javed S. *J. Water Process Eng.*, 2023, **53**: 103-157.
- [2] Du M M. *Guangdong Chem. Ind.*, 2022, **49**(15): 155-157. 杜梅梅. 广东化工, 2022, **49**(15): 155-157.
- [3] Gu Y L. *Shanxi Chem. Ind.*, 2024, **44**(4): 184-185; 246. 顾跃雷. 山西化工, 2024, **44**(4): 184-185; 246.
- [4] Carey J H. *Water Qual. Res. J.*, 1992, **27**(1): 1-21.
- [5] Hu P D, Long M C. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2016, **181**: 103-117.
- [6] He X X, Armah A D L C, Kevin E O'S, Dionysios D D. *Water Res.*, 2014, **63**: 168-178.
- [7] Xu L, Yuan R X, Guo Y G, Cao X D, Wang Z, Liu J. *Chem. Eng. J.*, 2013, **217**: 169-173.
- [8] Chen M J, Wang S Y, Wang R X, Kong L C, Li X S. *Chem. Reagents*, 2024, **46**(9): 1-11. 陈梦杰, 王世宇, 王瑞雪, 孔令策, 李晓森. 化学试剂, 2024, **46**(9): 1-11.
- [9] Fan Y, Zhou Y, Feng Y, Wang P, Li X Y, Shi H K. *J. Membr. Sci.*, 2020, **611**: 118-302.
- [10] Cheng M, Liu Y, Huang D L, Lai C, Zeng G, Huang J, Liu Z, Zhang C, Zhou C, Qin L. *Chem. Eng. J.*, 2019, **362**: 865-876.
- [11] Zhang T, Chen Y, Wang Y R, Julien L R, Yang Y, Jean-philippe C. *Environ. sci. technol.*, 2014, **48**(10): 5 868-5 875.
- [12] Wei Y, Miao J, Ge J X, Yu C, Zhang L, Alvarez P J J, Long M. *Environ. Sci. Technol.*, 2022, **56**(12): 8 984-8 992.
- [13] Zhao Y M, Lu D W, Xu C B, Zhong J Y, Chen M S, Xu S, Cao Y, Zhao Q, Yang M, Ma J. *Water Res.*, 2020, **171**: 153-187.
- [14] Du Y C, Ma W J, Liu P X, Zou B, Ma J. *J. Hazard. Mater.*, 2016, **308**(5): 58-66.
- [15] Wang S X, Gao S S, Tian J Y, Wang Q, Cui F. *J. Hazard. Mater.*, 2020, **387**: 121-995.
- [16] Li J, Yan J F, Yao G, Zhang Y H, Li X, Lai B. *Chem. Eng. J.*, 2019, **361**: 1 317-1 332.
- [17] Gao C, Su Y, Quan X, Sharma V, Chen S, Yu H T, Zhang Y B, Niu J F. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2020, **276**: 1-8.
- [18] Yi L, Li Y B, Zhu L L, Gao C Y, Wu Y Y. *J. Clean. Prod.*, 2021, **317**: 128-441.