

污水处理与回用

胡成康, 陈俊杰, 张洋博, 等. 可见光驱动下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 活化过氧乙酸工艺对咖啡因的降解[J]. 净水技术, 2026, 45(6): 84-91.

Hu C K, Chen J J, Zhang B Y, et al. Activated peracetic acid with $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ process for caffeine degradation under visible light actuation[J].

Water Purification Technology, 2026, 45(6): 84-91.

可见光驱动下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 活化过氧乙酸工艺对咖啡因的降解

胡成康¹, 陈俊杰¹, 张洋博¹, 李青松^{1,2,*}, 丘长生³, 杨海鹏³

(1. 厦门理工学院水资源环境研究所, 福建厦门 361024; 2. 厦门市水资源利用与保护重点实验室, 福建厦门 361024; 3. 福建省东升鸿工程建设有限公司, 福建龙岩 364000)

摘要 【目的】 本文旨在探究一种高效可行的降解技术, 以应对水环境中高检出率的新污染物咖啡因(CAF), 因其对人类健康和生态系统构成重大威胁。【方法】 采用原位负载法合成了具有磁性的铁锰层状双金属氢氧化物($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$)复合材料, 并通过紫外-可见漫反射光谱(DRS)、价带 X 射线光电子能谱(VB-XPS)等技术评估其光催化性能。构建了可见光下磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 协同过氧乙酸(PAA)工艺降解 CAF 的体系, 考察了 PAA 质量浓度、催化剂投加量、初始 pH、 CO_3^{2-} 浓度和腐植酸(HA)浓度等因素对 CAF 降解的影响。【结果】 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 展现出有序跨带结构, 能有效抑制光生载流子复合, 提升光催化活性。在 PAA 质量浓度为 0.70 g/L、催化剂投加量为 0.20 g/L 时, 500 $\mu\text{g/L}$ 的 CAF 在 5 min 内降解率达到 88%。中性条件有利于 CAF 的去除, CO_3^{2-} 对 CAF 去除具有抑制作用, 而 HA 轻微促进了 CAF 的去除。循环试验表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 重复使用 5 次后, 对 CAF 去除率仍超 80%。【结论】 本文成功构建了可见光下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 协同 PAA 工艺降解 CAF 的高效体系, 为水体中新污染物的治理提供了一种技术方案, 具有良好的应用前景。

关键词 咖啡因; 过氧乙酸; 光催化; 协同; 降解

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)06-0084-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.06.009

Activated Peracetic Acid with $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ Process for Caffeine Degradation under Visible Light Actuation

Hu Chengkang¹, Chen Junjie¹, Zhang Yangbo¹, Li Qingsong^{1,2,*}, Qiu Changsheng³, Yang Haipeng³

(1. Institute of Water Resources and Environment, Xiamen Institute of Technology, Xiamen 361024, China;

2. Key Laboratory of Water Resources Utilization and Protection of Xiamen, Xiamen 361024, China;

3. Fujian Dongshenghong Engineering Construction Co., Ltd., Longyan 364000, China)

Abstract [Objective] This paper aims to explore an efficient and feasible degradation technology to address the emerging contaminant caffeine (CAF) in aquatic environments, which poses significant threats to human health and ecosystems. [Methods] A magnetic Fe-Mn layered double hydroxides ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$) composite material was synthesized via an in situ loading method, and its photocatalytic performance was evaluated using techniques such as UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and valence band X-ray photoelectron spectroscopy (VB-XPS). A synergistic system combining magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ with peracetic acid

[收稿日期] 2025-04-14

[基金项目] 国家自然科学基金(51878582, 52400117, 51978618); 福建省自然科学基金创青项目(2024J08119); 厦门市自然科学基金(3502Z202373064)

[作者简介] 胡成康(2001—), 男, 研究方向为水处理理论与技术, E-mail: 2579829445@qq.com。

[通信作者] 李青松(1979—), 男, 研究员, 研究方向为水处理理论与技术, E-mail: leetsingsong@sina.com。

(PAA) process under visible light was constructed for CAF degradation. The effects of PAA mass concentration, catalyst dosage, initial pH, CO_3^{2-} concentration, and humic acid (HA) concentration on CAF degradation were investigated. [**Results**] Fe_3O_4 @MnFe-LDH exhibited an ordered interfacial band structure, effectively suppressing photogenerated carrier recombination and enhancing photocatalytic activity. At 0.70 g/L PAA and 0.20 g/L Fe_3O_4 @MnFe-LDH dosage, 88% of 500 $\mu\text{g/L}$ CAF was degraded within 5 min. Neutral conditions favored CAF removal, while CO_3^{2-} exhibited inhibitory effects, and HA slightly promoted degradation. Cycling experiments revealed that CAF removal efficiency remained above 80% after five reuse cycles of Fe_3O_4 @MnFe-LDH. [**Conclusion**] This paper successfully constructs a visible light-driven Fe_3O_4 @MnFe-LDH and PAA synergistic process for efficient CAF degradation, providing a promising technical solution for managing emerging contaminants in water bodies.

Keywords caffeine (CAF); peracetic acid (PAA); photocatalysis; synergism; degradation

药物与个人护理品 (PPCPs) 作为一类新污染物, 因对生态环境和人类健康具有潜在风险, 近年来已成为环境领域的研究热点^[1]。咖啡因 (CAF) 是一种天然生物碱, 广泛存在于咖啡、茶、能量饮料及 PPCPs 中, 作为中枢神经兴奋剂, 已成为水环境中高检出率的新污染物^[2]。每年超 10 万 t CAF 通过污水排放进入水环境, 水体中检出质量浓度达 $\mu\text{g/L}$ ~ mg/L 级^[3]。其长期暴露不仅导致水生生物脱氧核糖核酸 (DNA) 损伤与代谢紊乱, 还可通过食物链威胁人类健康, 引发神经毒性、心血管疾病及胎儿发育异常^[4]。鉴于环境和健康管理的需求, 有必要探究高效可行的水处理技术来降解 CAF。

目前关于 CAF 的去除方法中, 吸附法存在材料再生性差和选择性低的问题, 生物降解法易受微生物活性抑制且难降解生物毒性, 传统高级氧化工艺 (如臭氧氧化) 会生成溴酸盐等有害副产物, 而光催化技术则受限于载流子快速复合和光能利用率低导致的效率低下^[5-6]。近年来, 过渡金属活化过氧乙酸 (PAA) 技术展现较高的污染物降解潜力, 但面临反应条件苛刻、金属催化剂稳定性不足以及活性物种寿命短等问题^[7-8]。层状双氢氧化物 (LDH) 是一类具有特殊结构的碱性无机层状化合物。由于层状表面带有结构正电荷, 层间可以存在不同类型的阴离子以平衡电荷, 促进了层状结构的稳定, 在催化、电催化、光催化等方面备受关注^[9-10]。然而, 尽管 LDH 材料通常具有良好的电子-空穴分离效率, 但长期运行条件下, 电子-空穴对的复合仍可能导致光催化活性的下降^[11]。此外, 在光催化反应结束后, LDH 材料在光催化反应后的回收和再利用也面临挑战, 需要开发有效的分离和回收技术^[12]。研究^[13]表明, 光催化与基于 PAA 的高级氧化技术相

结合, 不仅可以提高光生载流子的分离效率, 还可以提供电子加速金属离子间的还原, 进而增强 PAA 的活化效率, 生成更多的活性氧物种 (ROS), 从而显著提升有机污染物的降解率。

因此, 本文设计制备一种磁性铁锰 LDH (Fe_3O_4 @MnFe-LDH) 光催化剂, 并将其应用到可见光条件下高效降解 CAF。研究目标包括: (1) 开发高效稳定的多相催化剂以提升 PAA 活化效率; (2) 探讨 PAA 质量浓度、催化剂投加量、腐植酸 (HA) 浓度、初始溶液 pH、水体基质及共存阴离子浓度等因素对 CAF 降解效果的影响; (3) 评估 Fe_3O_4 @MnFe-LDH 的重复使用性能; 以为开发高效去除新污染物技术提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料和仪器

试验材料: 试验所用药品及溶剂均为分析纯及以上级别。四水合硝酸锰 [$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]、九水合硝酸铁 [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]、氢氧化钠 (NaOH)、碳酸钠 (Na_2CO_3)、乙腈、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、甲醇 (CH_3OH)、PAA、乙酸钠、乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、六水氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 购于国药集团化学试剂有限公司; CAF ($\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$) 购于乐美天医药德思特生物有限公司。试验用水均为超纯水 (电阻率 $\leq 18.2 \text{ M}\Omega$)。

试验仪器: LC-20A 高效液相色谱仪 (HPLC-PDA, Shimadzu, 日本), pH 计 (ST2100, 常州奥豪斯仪器有限公司), 磁力恒温搅拌器 (HJ-6A, 江苏金坛峥嵘仪器), 纯水机 (Milli-Q, 美国 Milipore), 100 W 氙灯冷光源 (CEL-HXF100, 北京中教金源科技有限公司)。

1.2 CAF 浓度的测定

高效液相色谱 (HPLC) 条件: 色谱柱为 Inertsustain[®] C18 (4.6 mm×250 mm, 5 μm), 流动相乙

睛 : 水 = 20% : 80%, 流速为 1.0 mL/min, 进样量为 10 μL ; 检测的波长 $\lambda = 243 \text{ nm}$, 柱温箱温度为 40 $^\circ\text{C}$ 。

1.3 铁锰催化材料的制备

首先通过溶剂热法制备 Fe_3O_4 纳米球^[14], 然后进一步通过共沉淀法合成 MnFe-LDH , 具体步骤为: 将 1 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与 1 mmol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 超纯水得溶液 A, 另将 0.035 mol NaOH 和 0.015 mol Na_2CO_3 溶于 100 mL 超纯水得溶液 B, 以 3 mL/min 速率将溶液 B 滴加至溶液 A 中并控制 pH 值为 10~11, 混合液经超声分散、65 $^\circ\text{C}$ 恒温搅拌 4 h 后离心洗涤, 338 K 真空干燥 4 h 获得 MnFe-LDH 。最后, 采用原位负载法构建 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 复合材料, 具体步骤为: 将 5 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与 5 mmol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 超纯水, 缓慢加入含 0.35 mol/L NaOH 与 0.15 mol/L Na_2CO_3 的碱性溶液至 pH 值为 6.5, 加入 1.0 g 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 及 0.5 g Fe_3O_4 , 超声 15 min 使金属离子吸附于 PVP 改性 Fe_3O_4 表面后, 调节 pH 值为 10, 悬浮液经 338 K 老化 24 h 后磁分离, 水-乙醇洗涤并于 333 K 干燥, 得到红棕色 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$, 研磨备用。

1.4 催化降解试验

100 W 氙灯 ($\lambda \geq 400 \text{ nm}$, 辐照度为 35 ~ 42 mW/cm^2) 为可见光源, 滤除 $\lambda < 400 \text{ nm}$ 波长,

(25 \pm 2) $^\circ\text{C}$ 恒温反应。将催化剂与 CAF 溶液预磁力搅拌 (800 r/min, 10 min) 后加入 PAA, 立即开启光照计时, 暗反应组以锡箔纸覆盖。定时取样 1 mL 并加入 50 μL 0.10 mmol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 终止反应, 经 0.22 μm 滤膜过滤后检测。反应后真空抽滤回收催化剂, 水-甲醇各超声清洗 2 次 (20 mL \times 2), 60 $^\circ\text{C}$ 干燥 6 h 备用。试验均重复 3 次取平均值。

CAF 的降解率 η 通过式 (1) 进行计算。

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

其中: C_0 、 C_t ——初始时间、 t 时的 CAF 的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 扫描电子显微镜 (SEM) 测试

利用 SEM 测定了 MnFe-LDH 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 的形态。如图 1(a) 所示, MnFe-LDH 的表面具有大量不规则的凹槽和明显的层状结构。该材料的纹理相对粗糙, 边缘不规则, 结构排列松散, 这是 LDH 的独特特征^[15]。如图 1(b) 所示, MnFe-LDH 的外壳包裹在 Fe_3O_4 纳米球的表面上。同时发现材料复合减少了 Fe_3O_4 的团聚现象, 有利于暴露出更多的活性位点^[16]。

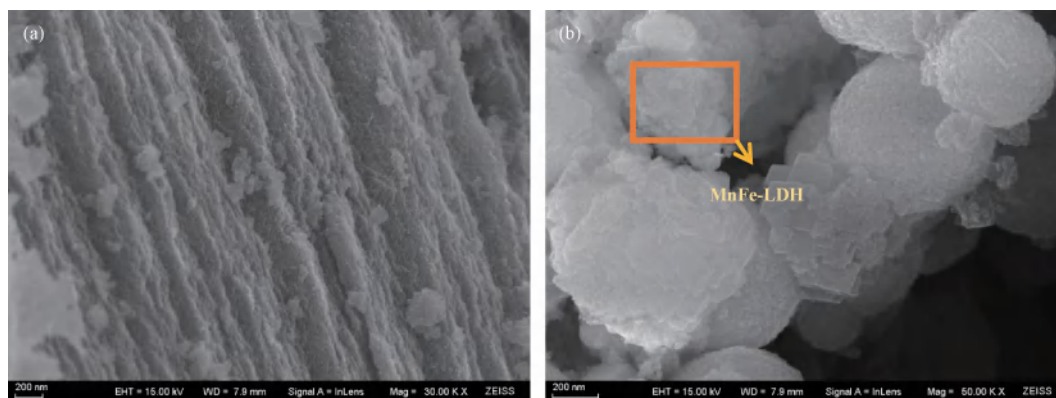


图 1 (a) MnFe-LDH 和 (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 的 SEM 图像

Fig. 1 SEM Images of (a) MnFe-LDH and (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$

2.1.2 紫外-可见光漫反射光谱 (DRS) 和价带 X 射线光电子能谱 (VB-XPS) 分析

采用紫外-可见光 DRS 与 VB-XPS 技术, 考察了催化剂 MnFe-LDH 、 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 的光吸收性能及能带结构。由图 2(a) 可知, Fe_3O_4

@ MnFe-LDH 呈现出极为宽泛的光吸收区间, 表明其在较宽光谱范围内具备捕获光子的能力, 证实了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 能够有效利用近全可见光区的太阳光能量。基于 Kubelka-Munk 函数曲线估算了材料的跃迁带隙, 结果如图 2(b) 所示, Fe_3O_4 和

MnFe-LDH 的跃迁带隙分别约为 1.28 eV 和 1.76 eV。如图 2(c) 所示,使用 VB-XPS 来估算材料的 VB 位置,VB 是指材料中电子可能占据的最高能量状态,这些状态对应于材料中结合能最低的电子。通过 Fe_3O_4 和 MnFe-LDH 的 VB-XPS 谱图做切线可得 Fe_3O_4 和 MnFe-LDH 的 VB 的相对位置

为 0.03 eV 和 0.48 eV,进而可以计算得到 Fe_3O_4 和 MnFe-LDH 的导带 (CB) 分别为 1.25 eV 和 1.76 eV。由 Fe_3O_4 和 MnFe-LDH 的 VB 和 CB 位置可得, Fe_3O_4 的 CB 和 VB 都位于 MnFe-LDH 的带隙内,形成了 i 型异质结,从而促进电子-空穴对分离^[17]。

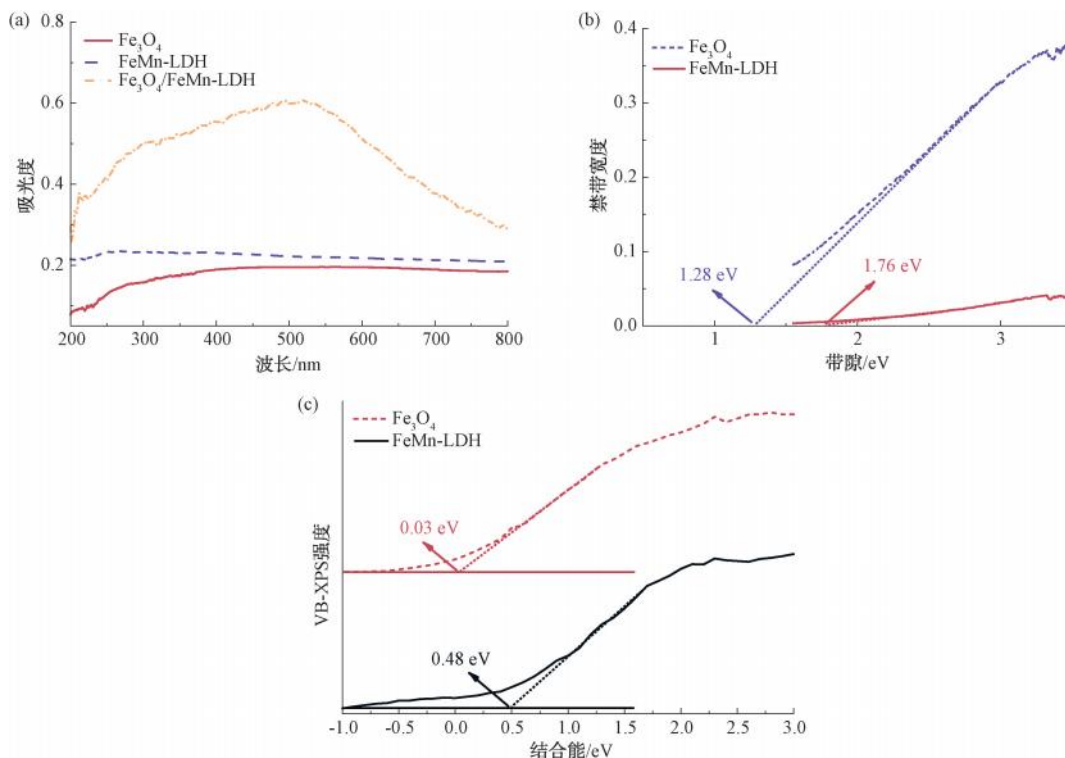


图 2 (a) Fe_3O_4 、MnFe-LDH 和 Fe_3O_4 @MnFe-LDH 的 DRS; (b) Kubelka-Munk 函数曲线;
(c) Fe_3O_4 和 MnFe-LDH 的 VB-XPS

Fig. 2 (a) DRS of Fe_3O_4 , MnFe-LDH, and Fe_3O_4 @MnFe-LDH; (b) Kubelka-Munk Function Plots;
(c) VB-XPS of Fe_3O_4 and MnFe-LDH

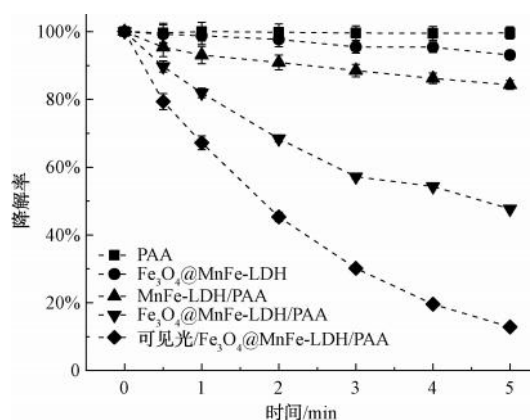
Fe_3O_4 @MnFe-LDH 复合材料展现出有序的跨带结构排列。这种独特的能带结构,能够有效捕获并固定光生载流子,极大程度抑制其复合过程,从而显著提高了光催化材料活性。

2.2 PAA、 Fe_3O_4 @MnFe-LDH 和可见光/ Fe_3O_4 @MnFe-LDH/PAA 对 CAF 的去除

对比研究了单独 PAA、单独 Fe_3O_4 @MnFe-LDH 和可见光/ Fe_3O_4 @MnFe-LDH/PAA 联用工艺对 CAF 的去除效果。如图 3 所示,单独 PAA 氧化基本无法去除 CAF,5 min 内 Fe_3O_4 @MnFe-LDH 对 CAF 去除率仅为 10%,表明单独吸附对 CAF 的去除作用很小。遮光条件下,MnFe-LDH 活化 PAA 可去除 17% 的 CAF,而 Fe_3O_4 @MnFe-LDH 复合材料活化

PAA 可去除 58% 的 CAF (5 min)。然而,可见光条件下,5 min 内 Fe_3O_4 @MnFe-LDH 活化 PAA 工艺对 CAF 的去除高达 88%。由此可见,光催化与 PAA 高级氧化协同作用显著增加了 CAF 的去除,表明 Fe_3O_4 @MnFe-LDH 复合材料可以有效促进光活化 PAA 降解 CAF。这是因为通过材料复合构建了 Fe_3O_4 @MnFe-LDH 异质结构,该复合材料具有优异的电子转移性能。 Fe_3O_4 在吸收光能后产生的光生电子能够通过异质界面有效地转移到 MnFe-LDH 的表面,从而促进了电荷的快速分离,这种电荷分离效率提升使得 PAA 能够更快地被活化生成 ROS^[18]。同时保留在 Fe_3O_4 的空穴也有较强的氧化能力,进一步增强了 Fe_3O_4 @MnFe-LDH 复合材料

光催化活性,在共同作用下实现了对 CAF 的高效降解。



注:反应条件为初始 PAA 质量浓度 $C_{\text{PAA}0} = 0.70 \text{ g/L}$, 初始 MnFe-LDH 质量浓度 $C_{\text{MnFe-LDH}0} = 0.20 \text{ g/L}$, 初始 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 质量浓度 $C_{\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}0} = 0.20 \text{ g/L}$, 初始 CAF 质量浓度 $C_{\text{CAF}0} = 500 \mu\text{g/L}$, 温度 = 298 K。

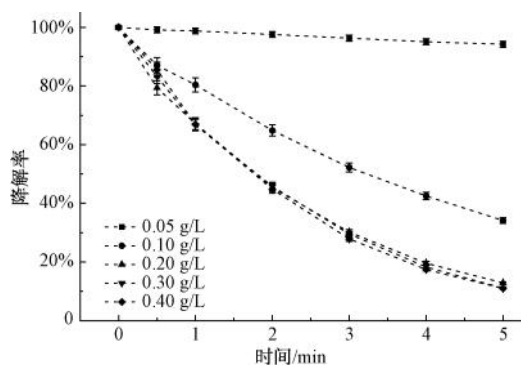
图 3 不同体系对 CAF 降解的影响

Fig. 3 Effect of Different Systems on CAF Degradation

2.3 影响因素探究

2.3.1 催化剂投加量的影响

在光催化活化 PAA 体系中,催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 活性位点数量直接影响 ROS 的生成效率,而投加量则需平衡降解效能与经济成本。如图 4 所示,当催化剂投加量为 0.05 g/L 时,CAF 的去除率仅为 6%,表明此时活性位点不足,难以有效催化 PAA 产生足够的自由基降解 CAF。而当催化剂投加量增加至 0.20 g/L 时,CAF 的去除率增加到 88%,当催化剂投加量再次提高到 0.40 g/L 时,CAF 的去除率并未明显提高,这可能归因于自由基的自淬灭现象^[19]。综合考虑成本和去除效果, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$



注:反应条件为 $C_{\text{PAA}0} = 0.70 \text{ g/L}$, $C_{\text{CAF}0} = 500 \mu\text{g/L}$, 温度 = 298 K。

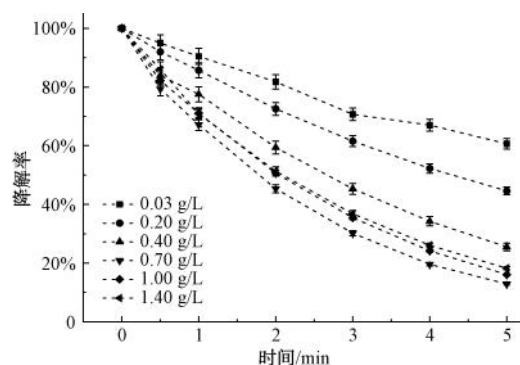
图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 质量浓度的影响

Fig. 4 Effect of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ Mass Concentration

MnFe-LDH 催化剂的最佳投加量为 0.20 g/L 。

2.3.2 PAA 投加量的影响

可以通过投加 PAA 促使体系中产生多种 ROS,进而提高反应速率,PAA 的含量在可见光催化体系中起着重要作用。因此考察了 PAA 投加量对 CAF 降解的影响。如图 5 所示,当 PAA 的投加量从 0.03 g/L 逐渐增加至 0.70 g/L 时,CAF 的去除率呈现出同步上升的趋势。这一现象可以归因于 PAA 含量的增加促进了体系中生成更多具有较高反应活性的自由基,从而能够更有效地攻击并降解 CAF。当 PAA 的质量浓度继续增加到 1.40 g/L 时,CAF 的去除率反而下降,这可能是因为过量的 PAA 会与 CAF 竞争体系中的 ROS,从而降低体系的氧化能力,削弱了对 CAF 的去除^[20]。在 CoFe-LDH/PAA 体系降解医疗废水的研究中也观察到了类似的现象^[21]。因此,后续试验中 PAA 的投加质量浓度设定为 0.70 g/L 。



注:反应条件为 $C_{\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}0} = 0.20 \text{ g/L}$, $C_{\text{CAF}0} = 500 \mu\text{g/L}$, 温度 = 298 K。

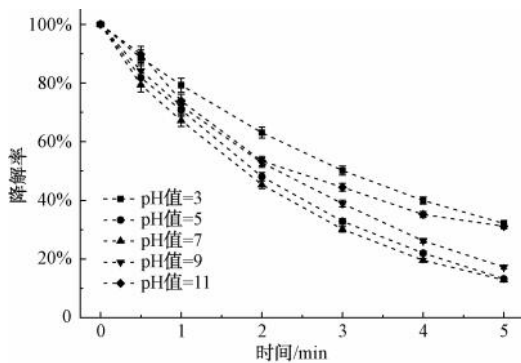
图 5 PAA 质量浓度的影响

Fig. 5 Effect of PAA Mass Concentration

2.3.3 初始 pH 的影响

在实际水体的复杂环境背景下,探究 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 复合材料在宽 pH 范围内的适用性至关重要,因为水体中 pH 的波动会显著调控催化活性中心的化学状态,并影响污染物与催化剂表面的界面反应动力学,进而影响污染物的去除效果。因此考察了 pH 对 CAF 去除的影响,结果如图 6 所示。中性条件下,CAF 去除率为 88%,在 pH 值为 5 和 9 时,CAF 的降解受轻微抑制,而在强酸和强碱条件下 CAF 的去除率显著降至 59%(反应 5 min)。这是因为在强酸和强碱环境下同性电荷之间的相互排

斥, PAA 与催化剂接触的机会减少, 从而影响 PAA 的活化^[22]。



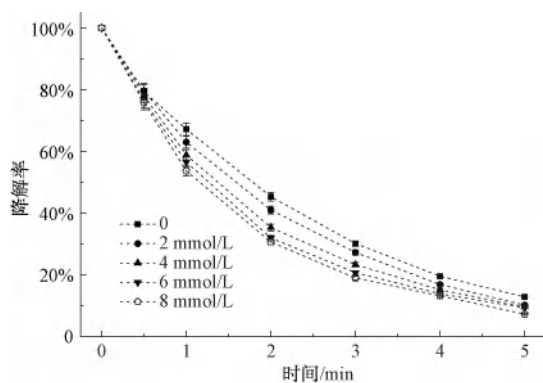
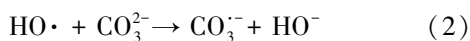
注: 反应条件为 $C_{\text{PAA0}} = 0.70 \text{ g/L}$, $C_{\text{Fe304@MnFe-LDH0}} = 0.20 \text{ g/L}$, $C_{\text{CAF0}} = 500 \text{ }\mu\text{g/L}$, 温度 = 298 K。

图 6 pH 值的影响

Fig. 6 Effect of pH Values

2.3.4 CO_3^{2-} 的影响

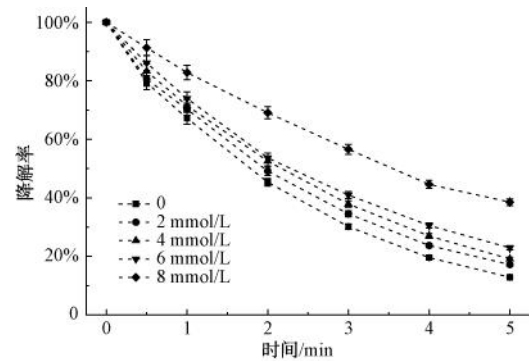
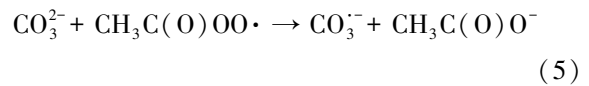
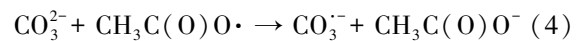
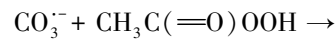
无机阴离子 (CO_3^{2-} , NO_3^- 等) 通常存在于天然水中, 经常与 ROS 相互作用, 进而影响污染物的降解^[23]。水环境中可能存在的无机阳离子 CO_3^{2-} 对可见光/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}/\text{PAA}$ 体系中 CAF 降解的影响如图 7 所示, 当 CO_3^{2-} 投加量从 0 增长至 8 mmol/L 时, CAF 降解率逐渐降低至 58%。这可能是因为 CO_3^{2-} 对体系中的自由基进行了淬灭 [式 (2) ~ 式 (5)], 抑制了自由基作用对 CAF 的降解^[24]。另一方面, CO_3^{2-} 还会和催化剂与 PAA 形成的络合物发生作用, 阻止催化剂活化 PAA, 进而导致 CAF 的去除率下降^[23]。



注: 反应条件为 $C_{\text{PAA0}} = 0.70 \text{ g/L}$, $C_{\text{Fe304@MnFe-LDH0}} = 0.20 \text{ g/L}$, $C_{\text{CAF0}} = 500 \text{ }\mu\text{g/L}$, 温度 = 298 K。

图 8 (a) HA 浓度的影响; (b) 不同水体的影响

Fig. 8 (a) Effect of HA Concentration; (b) Effect of Different Water Bodies



注: 反应条件为 $C_{\text{PAA0}} = 0.70 \text{ g/L}$, $C_{\text{Fe304@MnFe-LDH0}} = 0.20 \text{ g/L}$, $C_{\text{CAF0}} = 500 \text{ }\mu\text{g/L}$, 温度 = 298 K。

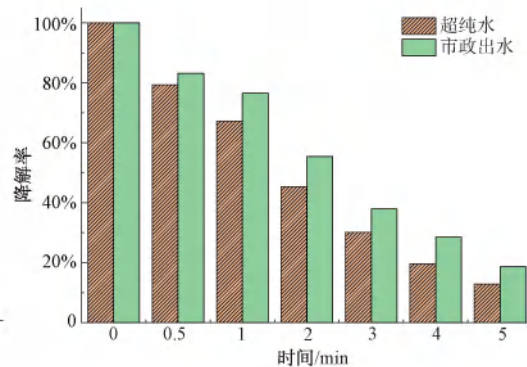
图 7 CO_3^{2-} 浓度对 CAF 去除的影响

Fig. 7 Effect of CO_3^{2-} Concentration on CAF Removal

2.3.5 天然有机质 (NOM) 和不同水体的影响

NOM 是自然水体系统中普遍存在的一种复杂组分, 它与污染物竞争 ROS, 从而抑制了污染物的降解。采用 HA 模拟水体中的 NOM, 考察了其对 CAF 去除的影响 [图 8(a)]。当 HA 浓度从 0 增加到 8 mmol/L 时, CAF 的去除率略微增加。这可能是 HA 的引入导致总铁浓度显著升高, 而金属含量影响了 CAF 的降解率^[25]。其次, HA 的引入有助于污染物与催化剂之间的稳定电荷转移^[26]。

选择市政管网出水作为实际的水介质, 研究不



同环境水样对可见光/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}/\text{PAA}$ 工艺去除 CAF 的影响,如图 8(b)所示,与 CAF 在超纯水中的降解率相比,市政管网出水中 CAF 的去除有一定的抑制作用,水质参数如表 1 所示。这一结果是可以预见的,因为 NOM 和某些阴离子的存在可以消耗自由基,从而对有机污染物的减少产生抑制作用^[27]。

表 1 处理后出水排放水质

Tab. 1 Discharge Effluent Quality of Treated Wastewater

水质指标	检测值
pH 值	7.2
浑浊度/NTU	0.8
余氯/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.6
氨氮/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.2
硝酸盐氮/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	3.0

2.4 循环试验

在实际应用过程中,光催化剂的可重复使用性是评估其经济效益的一个重要指标。为了评估 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 稳定性和可重复使用性,回收了使用后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$,并重复 5 个循环。结果如图 9 所示,经过 5 次重复试验后,CAF 的去除率仍保持在 80%以上,这表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 具有较高的稳定性和可重复利用性。

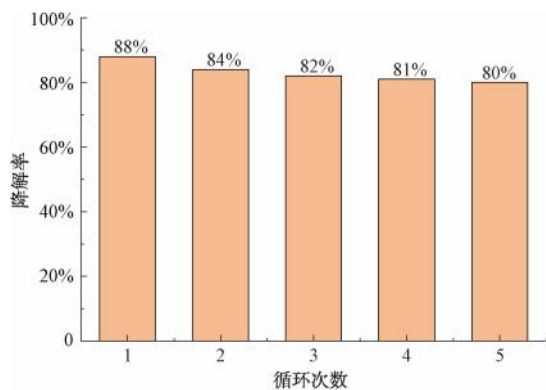


图 9 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 催化剂降解 CAF 的可重复利用性

Fig. 9 Reusability of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ Catalyst for CAF Degradation

3 结论

本文成功构建可见光下 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 协同 PAA 降解 CAF 体系。通过多种技术对光催化剂性能进行评估,发现 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 具有有序跨

带结构,能有效提升光催化活性。确定了该体系最佳催化剂投加量为 0.20 g/L、PAA 投加质量浓度为 0.70 g/L,且在近中性 pH 条件下降解效果较好。 CO_3^{2-} 对 CAF 去除具有抑制作用;HA 轻微促进了 CAF 的去除;与 CAF 在超纯水中的降解效率相比,对市政出水中 CAF 的去除有一定的抑制作用。循环试验显示, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MnFe-LDH}$ 重复使用 5 次后,CAF 去除率仍超 80%,稳定性良好。本文为水体中新污染物处理提供了一种高效且可重复利用的技术方案,有望推动该领域的实际应用与发展。

参考文献

- [1] Adomat Y, Grischek T. Occurrence, fate and potential risks of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Elbe river water during water treatment in Dresden, Germany [J]. *Environmental Challenges*, 2024, 15: 100938. DOI: 10.1016/j.envc.2024.100938.
- [2] Vieira L R, Soares A M V M, Freitas R. Caffeine as a contaminant of concern: A review on concentrations and impacts in marine coastal systems [J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131675. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131675.
- [3] Buerge I J, Poiger T, Müller M D, et al. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37 (4): 691-700.
- [4] Denaro C P, Brown C R, Jacob P III, et al. Effects of caffeine with repeated dosing [J]. *European Journal of Clinical Pharmacology*, 1991, 40(3): 273-278.
- [5] Cheng N, Wang B, Wu P, et al. Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 273: 116448. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.116448.
- [6] Anucha C B, Altin I, Bacaksiz E, et al. Titanium dioxide (TiO_2)-based photocatalyst materials activity enhancement for contaminants of emerging concern (CECs) degradation: In the light of modification strategies [J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, 10: 100262. DOI: 10.1016/j.cej.2022.100262.
- [7] Ao X W, Eloranta J, Huang C H, et al. Peracetic acid-based advanced oxidation processes for decontamination and disinfection of water: A review [J]. *Water Research*, 2021, 188: 116479. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116479.
- [8] Sciscenko I, Vione D, Minella M. Infancy of peracetic acid activation by iron, a new Fenton-based process: A review [J]. *Heliyon*, 2024, 10(5): e27036.
- [9] Bukhtiyarova M V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides [J]. *Journal of Solid*

- State Chemistry, 2019, 269: 494–506. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.10.018.
- [10] Karim A V, Hassani A, Eghbali P, et al. Nanostructured modified layered double hydroxides (LDHs)-based catalysts: A review on synthesis, characterization, and applications in water remediation by advanced oxidation processes [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2022, 26(1): 100965.
- [11] Long Y L, Yu J G, Jiao F P, et al. Preparation and characterization of MWCNTs/LDHs nanohybrids for removal of Congo red from aqueous solution[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(10): 2701–2710.
- [12] Xie Z H, He C S, He Y L, et al. Peracetic acid activation *via* the synergic effect of Co and Fe in CoFe-LDH for efficient degradation of pharmaceuticals in hospital wastewater[J]. *Water Research*, 2023, 232: 119666. DOI: 10.1016/j.watres.2023.119666.
- [13] Bux N, Tumrani S H, Soomro R A, et al. Catalytic degradation of organic pollutants in aqueous systems: A comprehensive review of peroxyacetic acid-based advanced oxidation processes [J]. *Journal of Environmental Management*, 2025, 375: 123989. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.123989.
- [14] Zhang W, Shen F L, Hong R Y. Solvothermal synthesis of magnetic Fe₃O₄ microparticles *via* self-assembly of Fe₃O₄ nanoparticles[J]. *Particuology*, 2011, 9(2): 179–186.
- [15] Guo X L, Ruan Y, Diao Z H, et al. Environmental-friendly preparation of Ni-Co layered double hydroxide (LDH) hierarchical nanoarrays for efficient removing uranium (VI)[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 308: 127384. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.127384.
- [16] Hu C K, Li Q S, Deng J, et al. Novel visible-light-driven photocatalysis peroxyacetic acid activation by Fe₃O₄@MnFe-LDH for acetaminophen degradation: Efficacy, mechanisms and toxicity[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 373: 133546. DOI: 10.1016/j.seppur.2025.133546.
- [17] Ao Y H, Wang D D, Wang P F, et al. A BiOBr/Co-Ni layered double hydroxide nanocomposite with excellent adsorption and photocatalytic properties[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(67): 54613–54621.
- [18] 邢舰普. ZnFe-LDH/MoS₂ 可见光催化活化 PMS 降解酚类污染物的效能及机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2024.
Xing J P. Efficiency and mechanism of phenolic pollutants photocatalytic activated pms degradation by ZnFe-LDH/MoS₂ [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2024.
- [19] Chen J J, Li Q S, Deng J, et al. Highly efficient removal of emerging pollutants caffeine using a novel three-dimensional porous structure CuFe₂O₄-P activation of sulfite process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 515: 163357. DOI: 10.1016/j.cej.2025.163357.
- [20] Huang L Z, Wei X L, Gao E L, et al. Single Fe atoms confined in two-dimensional MoS₂ for sulfite activation: A biomimetic approach towards efficient radical generation [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2020, 268: 118459. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118459.
- [21] Xie Z Y, Zhou H Y, Yang S R, et al. Coordination microenvironment engineering in nanoconfined structures shifts peracetic acid activation toward broad-spectrum radicals for enhanced hospital wastewater purification [J]. *Environmental Science & Technology*, 2026, 60: 7890–7900. DOI: 10.1021/acs.est.6c00061.
- [22] Yu C Z, Zheng L B, Hong Y Y, et al. Activation of peracetic acid with CuFe₂O₄ for rhodamine B degradation: Activation by Cu and the contribution of acetylperoxyl radicals[J]. *Molecules*, 2022, 27(19): 6385.
- [23] Wang J L, Wang S Z. Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 128392. DOI: 10.1016/j.cej.2020.128392.
- [24] 谷永, 闫志明, 王兴, 等. 无机阴离子及有机物对过硫酸盐去除废水中苯胺的影响[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(6): 1873–1886.
Gu Y, Yan Z M, Wang X, et al. Impacts of inorganic anions and organic matters on aniline removal in wastewater by ferrous ions activated persulfate [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(6): 1873–1886.
- [25] Wu Z C, Ge S J, Han Y, et al. Effect of inorganic anions on quinoline removal by catalytic ozonation: Performance and mechanism[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(4): 113289.
- [26] Zhang J, Wang C, Huang N N, et al. Humic acid promoted activation of peroxymonosulfate by Fe₃S₄ for degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol: An experimental and theoretical study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 434: 128913. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128913.
- [27] Ali J, Shahzad A, Wang J, et al. Modulating the redox cycles of homogenous Fe(III)/PMS system through constructing electron rich thiomolybdate centres in confined layered double hydroxides [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127242. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127242.