

CuO/CoFe₂O₄ 活化过一硫酸盐 去除四环素的研究

周书葵, 田 瑞, 段 毅*, 高 聪, 吴 姣
(南华大学土木工程学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 采用水热法制备磁性 CuO/CoFe₂O₄ (CCF) 复合材料, 并将其用于活化过一硫酸盐 (PMS)。通过 SEM-EDS、XRD 和 XPS 对 CCF 进行表征。以四环素 (TC) 为目标污染物, 考察了溶液初始 pH、氧化剂用量、催化剂质量浓度、共存离子对 CCF 活化 PMS 处理含 TC 溶液的影响。结果表明, 当温度为 25℃、TC 的初始质量浓度为 20 mg/L、CCF 质量浓度为 0.09 g/L、PMS 初始浓度为 0.3 mmol/L、初始 pH 为 7 时, 30 min 内去除率可达 91%, 且 CCF 具有良好的稳定性与可重复使用性; 反应过程中 SO₄⁻·、·OH 和 ¹O₂ 都参与了 TC 的降解, 其中 ¹O₂ 发挥了主要作用。

关键词: 铁酸钴; 过一硫酸盐; 活化; 四环素; 机理

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)09-0102-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.021

Study on removal of tetracycline by CuO/CoFe₂O₄ activated peroxymonosulfate

ZHOU Shu-kui, TIAN Rui, DUAN Yi*, GAO Cong, WU Jiao

(School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: Magnetic CuO/CoFe₂O₄ (CCF) composites are prepared via the hydrothermal method, and used to activate the peroxymonosulfate (PMS). CCF is characterized by means of SEM-EDS, XRD and XPS. With tetracycline as a target pollutant, the influence of the initial pH of solution, oxidant dosage, catalyst dosage and co-existing ions on the treatment of tetracycline by CCF activated PMS is explored. The results show that the removal rate of tetracycline can reach to 91% within 30 min when the temperature is 25℃, the initial concentration of tetracycline is 20 mg·L⁻¹, the concentration of CCF is 0.09 g·L⁻¹, the initial concentration of PMS is 0.3 mmol·L⁻¹, and the initial pH is 7. In addition, CCF works with a good stability and reusability. SO₄⁻·, ·OH, and ¹O₂ are all involved in the reaction process of degrading tetracycline, and ¹O₂ plays a dominant role.

Key words: cobalt ferrite; peroxymonosulfate; activation; tetracycline; mechanism

四环素 (TC) 具有抗菌性能, 很难通过常规废水处理工艺降解消除其生物毒性^[1]。随着环境中 TC 残留浓度的升高, 对动物的生态毒性和对人类的潜在生态风险逐渐显现, 在一定程度上会影响人体免疫系统, 降低机体免疫力^[2]。因此, 如何有效地去除废水中的四环素是亟待解决的问题。

典型的 TC 处理方法有物理吸附、超声、电化学、光催化和高级氧化工艺 (AOPs)。在 AOPs 方法中, 钴基过渡金属具有突出的过一硫酸盐 (PMS) 活化性能^[3]。然而, Co²⁺ 属于重金属离子, 在废水处理中的应用会产生许多安全问题, 甚至危及人类健康。尖晶石钴铁氧体 (CoFe₂O₄) 具有优异的催化活性、稳定的晶体结构、低溶解度和良好的铁磁性能, 使其

成为最有发展潜力的催化剂之一^[4]。但 CoFe₂O₄ 在有机污染物的降解过程中经常发生团聚现象^[5], 导致催化活性大幅度降低^[6]。因此, 寻找一种抑制团聚的方法是很有必要的。CuO 在中性条件下活化 PS 效率高^[7], 但 Cu²⁺ 浸出和难以回收限制了其在环境修复领域中的应用。

笔者将 CuO 与 CoFe₂O₄ 结合, 采用水热法合成了磁性 CuO/CoFe₂O₄ 复合材料, 并对其理化性能进行了表征; 探究 pH、CuO/CoFe₂O₄ 浓度、PMS 浓度以及阴离子浓度对 TC 的去除率的影响; 测试了 CuO/CoFe₂O₄ 的可重复使用性和稳定性; 最后探究了 CuO/CoFe₂O₄/PMS 体系中的活性物种, 并阐明其降解机理。

收稿日期: 2021-10-17; 修回日期: 2022-07-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51174117); 湖南省教育厅科研平台项目 (15K106); 湖南省创新平台开放基金项目 (17K078)

作者简介: 周书葵 (1965-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为水处理理论与技术, zhoushukui@usc.edu.cn; 段毅 (1988-), 男, 博士, 工程师, 研究方向为水质净化与水污染控制, 通讯联系人, duanyi1987@163.com。

1 材料与方法

1.1 试剂

九水合硝酸铁[Fe(NO₃)₃·9H₂O]、六水合硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O]、三水合硝酸铜[Cu(NO₃)₂·3H₂O]、柠檬酸(C₆H₈O₇)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、聚乙二醇-4000(PEG4000)、四环素(TC, C₁₂H₂₄N₂O₈)、过一硫酸氢钾复合盐(PMS, 2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄)、甲醇(MeOH)、乙醇(C₂H₅OH)、叔丁醇(TBA)、糠醇(BQ), 均为分析纯, 麦克林公司生产。

1.2 材料制备与表征

1.2.1 催化剂的制备

CoFe₂O₄ 制备: 取一定量的 Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Co(NO₃)₂·6H₂O (物质的量的比为 1:2) 与 50 mL 蒸馏水混合均匀; 放入 60℃ 水浴搅拌 2 h; 加入配好的柠檬酸 (与金属离子的物质的量的比为 1:1), 继续在 60℃ 水浴搅拌 2 h, 将所得的溶胶转移到 90℃ 恒温干燥箱中过夜干燥, 将得到的蜂窝状前驱物研磨成粉末; 然后将前驱粉末置于陶瓷坩埚中, 在马弗炉中 800℃ 下焙烧 2 h, 研磨过筛, 得到铁酸钴 (CoFe₂O₄)。

复合材料 CuO/CoFe₂O₄ 制备: 首先加入 2 g PEG4000 于 200 mL 蒸馏水中, 将 0.5 g CoFe₂O₄ 加入上述溶液中, 超声 30 min 使其分散均匀; 然后取 0.1 g Cu(NO₃)₂·3H₂O 加入到上述混合溶液中, 加入 1 mL NaOH (1 mol/L) 作为沉淀剂, 超声 30 min 后, 将所得溶液转移到 300 mL 的反应釜中, 将其放入恒温干燥箱中, 在 180℃ 下反应 4 h; 最后冷却后离心处理, 用蒸馏水和 C₂H₅OH 交替清洗数次, 恒温箱中干燥过夜, 研磨过筛后得到复合材料 CuO/CoFe₂O₄, 记作 CCF。

氧化铜制备: 在制备 CCF 时不添加 CoFe₂O₄ 即可得到氧化铜 (CuO)。

1.2.2 催化剂表征

利用扫描电子显微镜 (SEM, Thermo Fisher Apreo S) 观察催化剂的形貌。利用 X 射线衍射谱 (XRD, RigakuD/MAX-2400) 检测催化剂的晶体结构, 2θ 为 5~90°。利用 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Scientific ESCALAB 250Xi) 对催化剂表面元素进行了检测。

1.3 试验方法

通过滴加 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液与 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 分别为 3、5、7、9、11, 探究 pH

对 TC 的降解的影响; 通过控制 CCF 与 PMS 的质量浓度, 探究不同质量浓度的 CCF 与 PMS 对 TC 的降解的影响; 通过 MeOH、TBA 和 BQ 作为硫酸根自由基 (SO₄^{-·})、羟基自由基 (·OH) 和单线态氧 (¹O₂) 的猝灭剂进行活性物质的猝灭试验。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征分析

2.1.1 SEM 表征

利用扫描电镜 (SEM) 研究了 CuO、CoFe₂O₄ 和 CCF 颗粒的形貌特征, 结果如图 1 所示。从图 1(a) 中可以看出, 大量的 CoFe₂O₄ 颗粒聚集在一起, 极大地减少了活性位点的暴露, 抑制了其催化性能。从图 1(b) 中可以看出, CuO 呈大颗粒状, 有利于 CoFe₂O₄ 的附着。从图 1(c) 中可以看出, CoFe₂O₄ 颗粒均匀地附着在 CuO 表面, 有效地解决了 CoFe₂O₄ 的团聚问题, 为氧化剂提供更多的活性位点, 从而提升其催化性能。EDS 分析结果表明, CCF 中的主要化学元素为 C、Fe、Co、Cu 和 O, 其中 C 是材料制备过程中柠檬酸分解造成的^[9]。

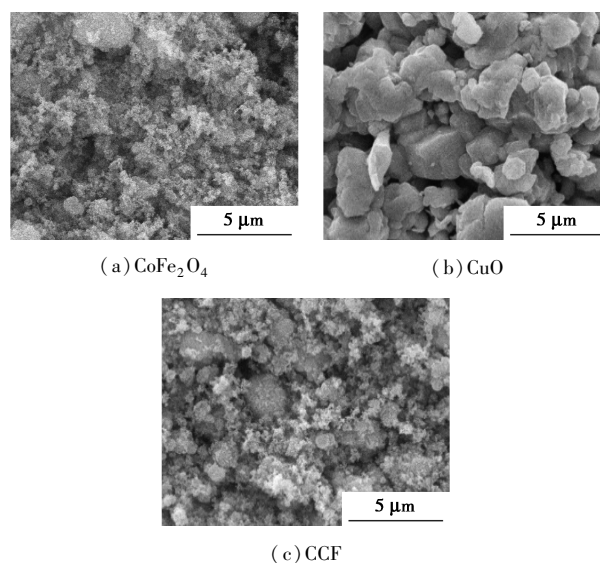
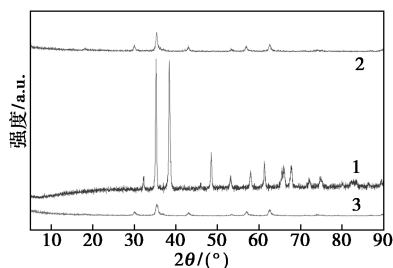


图 1 3 种催化剂的扫描电镜图

2.1.2 XRD 表征

CuO、CoFe₂O₄ 和 CCF 复合材料的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 在 2θ 为 30.1、35.4、43.1、53.4、57.0、62.6、74.0° 和 75.0° 处的衍射峰分别对应尖晶石型 CoFe₂O₄ 的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)、(620) 和 (533) 晶面的特征峰。CuO 在衍射角 2θ 为 32.7、35.7、38.9、49.1、53.0、58.7、61.8、66.7、68.2、72.9° 和 75.4° 处的衍射峰分别对应于 CuO 的 (110)、(002)、(111)、

(-202)、(021)、(202)、(-113)、(311)、(022)、(311)和(004)晶面的特征峰,衍射峰尖而窄,表明样品结晶良好,成功制备了 CoFe_2O_4 和 CuO 催化剂。CCF与 CoFe_2O_4 的衍射峰基本一致,这是因为复合材料中 CuO 质量分数较少,这与EDS分析结果一致。但CCF的衍射峰较宽,表明合成的CCF的晶粒尺寸较小^[6]。

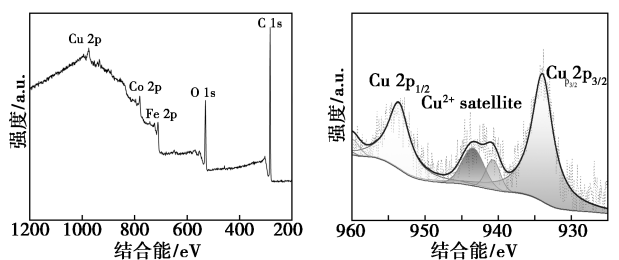


1—CuO;2— CoFe_2O_4 ;3—CCF

图 2 不同催化剂的 X 射线衍射图(XRD 图谱)

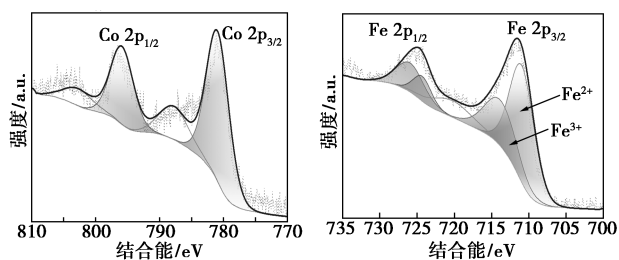
2.1.3 XPS 表征

利用 XPS 检测 CCF 催化剂的化学成分,结果如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,CCF 复合材料中有 Co、Cu、Fe、C 和 O 存在,与 EDS 分析结果一致。从图 3(b)中可以看到来自 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 、 $\text{Cu } 2p_{1/2}$ 和 Cu^{2+} 的卫星峰,953.7 eV 和 933.7 eV 处的峰与 Cu^{2+} 对应^[10]。从图 3(c)中可以看到 Co 2p 分别位于 795.8 eV 和 780.9 eV 处的特征峰,属于 $\text{Co } 2p_{1/2}$ 和 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 的自旋轨道峰^[11]。CCF 中 CoFe_2O_4 的自旋轨道分裂为 14.9 eV,属于高自旋 Co^{2+} 化合物^[12],



(a)CCF 中各个元素的 XPS 总谱图

(b)CCF 中 Cu 2p 谱图



(c)CCF 中 Co 2p 谱图

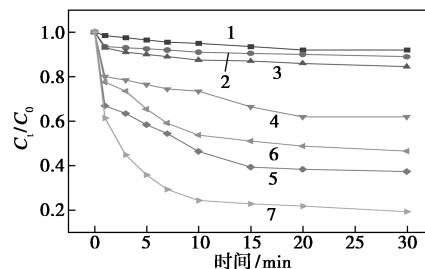
(d)CCF 中 Fe 2p 谱图

图 3 CCF 的 XPS 分析图

CCF 中仅存在 Co^{2+} 物种。从图 3(d)中可以看出,在 $\text{Fe } 2p_{1/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 轨道中,分别在 710.9、724.6 eV 和 714.5、726.3 eV 处检测到 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的卫星峰。结果与 Fan^[13] 对 CoFe_2O_4 中 Fe 的检测结果相似。结合 XRD 分析可以得出,通过水热法成功合成了 CCF。

2.2 不同反应体系降解四环素的效能对比

不同体系下催化 PMS 降解 TC 的效果曲线如图 4 所示,其中 TC 质量浓度为 20 mg/L。从图 4 中可以看出,当分别投入 0.05 g/L CuO 、 CoFe_2O_4 和 CCF 到 TC 溶液中时,30 min 后 TC 的质量分数分别降低了 8%、11% 和 15%,这是由于催化剂对 TC 有一定的吸附能力^[14]。在不加催化剂的情况下 PMS (0.3 mmol/L) 对 TC 有一定的氧化能力,但 30 min 的去除率也仅有 38%。当同时加入等量催化剂 (0.05 g/L) 与氧化剂 (0.3 mmol/L) 后,TC 的降解效果明显提高,其中 CCF/PMS 体系在反应 30 min 时对 TC 的去除率达到了 81%,比 CuO/PMS 和 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 体系分别提高了 18% 和 27%。



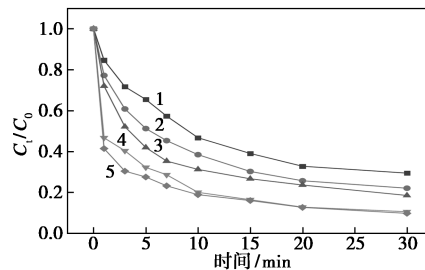
1—CuO;2—CF;3—CCF;4—PMS;5—CuO+PMS;6—CF+PMS;7—CCF+PMS

图 4 不同条件对 TC 去除率的影响

2.3 影响反应体系的因素

2.3.1 pH 的影响

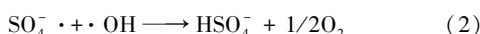
不同初始 pH (3、5、7、9、11) 下 CCF (0.05 g/L) 催化 PMS (0.3 mmol/L) 降解 TC 的效果曲线如图 5 所示。由图 5 中可以看出,当 $\text{pH} < 7$ 时,TC 的去除



1—pH=3;2—pH=5;3—pH=7;4—pH=9;5—pH=11

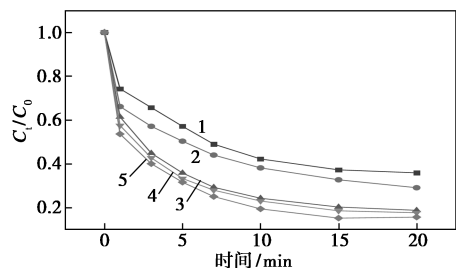
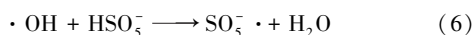
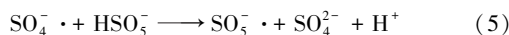
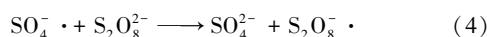
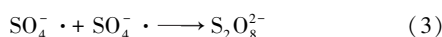
图 5 pH 对降解效果的影响

率随 pH 的减小而降低,这是由于在酸性条件下 H⁺ 能够清除 SO₄^{-·} [15]。当 pH 从 9 增加到 11 时,TC 的去除率几乎没有变化,这是由于在较高 pH 时,过量的 OH⁻ 与 SO₄^{-·} 发生反应,生成的 ·OH 会与 SO₄^{-·} 发生猝灭反应[式(1)、式(2)] [16]。由于实际废水为中性,考虑到实际情况,后续研究在 pH = 7 下进行。



2.3.2 PMS 浓度的影响

当 CCF 质量浓度为 0.05 g/L 时,PMS 浓度对 TC 降解效果的影响如图 6 所示。从图 6 中可以看出,TC 的去除率随 PMS 浓度的增加而增加。当 PMS 浓度从 0.1 mmol/L 增加到 0.3 mmol/L 时,TC 的降解速率显著提高,去除率也由 66% 提高到 82%,这是因为增加 PMS 与 CCF 接触产生更多的活性物质 [17]。而随着 PMS 浓度进一步增加到 0.5 mmol/L,TC 的去除率虽有所增加,但提高效果不明显,这是由于 PMS 本身对 SO₄^{-·} 的猝灭作用[式(3)~式(6)] [18],且存在除 SO₄^{-·} 和 ·OH 以外的其他非自由基。基于经济性考虑,在后续试验中选取 0.3 mmol/L PMS 为最佳浓度。



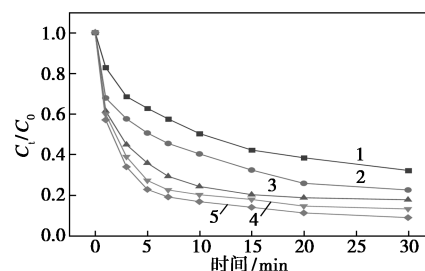
1—0.1 mmol/L; 2—0.2 mmol/L; 3—0.3 mmol/L;
4—0.4 mmol/L; 5—0.5 mmol/L

图 6 PMS 浓度对降解效果的影响

2.3.3 CCF 质量浓度的影响

不同 CCF 质量浓度(0.01~0.09 g/L)下 CCF/PMS 体系对 TC 降解的效果曲线如图 7 所示。由图 7 中可以看出,TC 的去除率可以通过增加催化剂的用量来提高。当 CCF 的质量浓度由 0.01 g/L 增加到 0.09 g/L 时,TC 的去除率由 68% 增加到 91%,且随着 CCF 质量浓度的增加,降解效率也随之提高,这是由于 CCF 为 PMS 提供了更多的活性位点

使 HSO₃⁻ 被快速消耗 [19],以及 CCF 对 TC 的吸附作用。

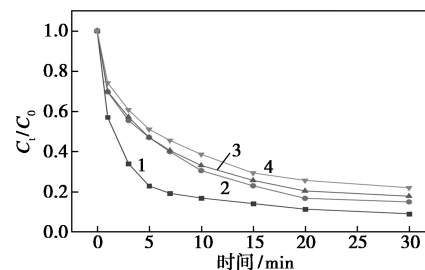


1—0.01 g/L; 2—0.03 g/L; 3—0.05 g/L;
4—0.07 g/L; 5—0.09 g/L

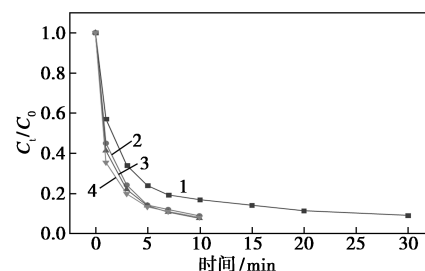
图 7 CCF 投加量对降解效果的影响

2.3.4 共存离子的影响

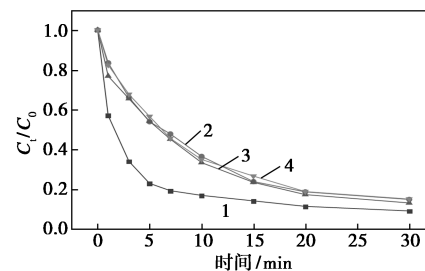
在实际应用中,废水中普遍存在的无机阴离子对有机物的降解有很大的影响。无机阴离子通过电子交换与活性自由基发生反应,影响催化氧化和降解过程。因此,考察了无机阴离子(Cl⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)对 CCF/PMS 体系中 TC 去除率的影响,结果如图 8 所示。从图 8 可知,无机阴离子(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)对 TC 的降解有抑制作用,原因是 Cl⁻、



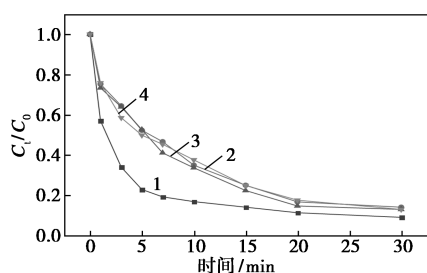
(a) Cl⁻ 浓度对 TC 降解率的影响



(b) HCO₃⁻ 浓度对 TC 降解率的影响



(c) NO₃⁻ 浓度对 TC 降解率的影响



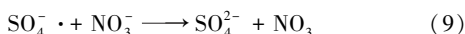
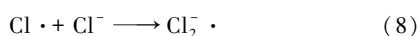
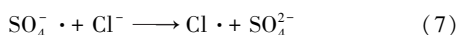
(d) SO_4^{2-} 浓度对 TC 降解率的影响

1—0 mmol/L; 2—5 mmol/L; 3—10 mmol/L; 4—20 mmol/L

图 8 不同浓度的阴离子对 TC 去除率的影响

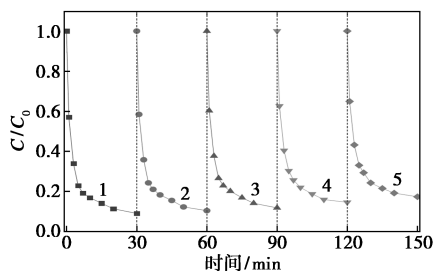
注: $\rho(\text{TC}) = 20 \text{ mg/L}$, $c(\text{PMS}) = 0.3 \text{ mol/L}$, $\rho(\text{CCF}) = 0.09 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25^\circ\text{C}$ 。

NO_3^- 会与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应消耗活性物质 (见式 (7) ~ 式 (9)) [20], 过量的 SO_4^{2-} 会抑制 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 HCO_3^- 反应 [见式 (5)]。而 HCO_3^- 对 TC 的降解有促进作用, 在开始反应 10 min 时, 去除率就达到了 90%, PMS 可以被 HCO_3^- 激活, 这是由于 PMS 的分子结构不对称, 受 HCO_3^- 攻击后易产生更多的活性物质 [21], 这与 Wang 等 [22] 的研究结果一致。



2.4 催化剂的稳定性和可回收性

在实际应用中, 催化剂的重复使用性和稳定性是一个非常重要的参数 [23]。以 CCF/PMS 体系中 TC 的降解效率为指标, 对催化剂进行了重复试验, 结果如图 9 所示。由图 9 中可以看出, 随着循环次数的增加, 去除率略有下降, 在 5 个连续循环之后, TC 的降解效率从 91% 下降到 82%, 表明制备的催化剂具有良好的稳定性。去除率下降是由于污染物占据了催化剂的反应位置 [24], 或是催化剂吸附了一些中间产物, 也可能是催化剂上金属离子的轻微溢出导致金属离子损失 [25], 阻碍了有机物的降解。



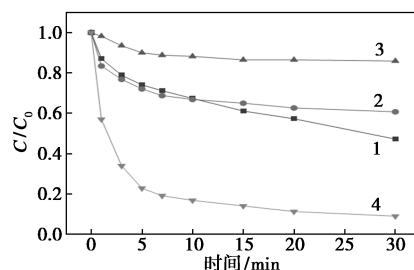
1—第 1 次; 2—第 2 次; 3—第 3 次; 4—第 4 次; 5—第 5 次

图 9 CCF 的循环利用试验

注: $\rho(\text{TC}) = 20 \text{ mg/L}$, $c(\text{PMS}) = 0.3 \text{ mol/L}$, $\rho(\text{CCF}) = 0.09 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25^\circ\text{C}$ 。

2.5 反应机理

金属氧化物活化 PMS 的反应会产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 2 种自由基 [26]。因此, 在反应过程中使用了 2 种猝灭剂: MeOH (用于猝灭 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 其中 $k_{\text{SO}_4^{\cdot-}} = 2.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, $k_{\cdot\text{OH}} = 9.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$) 和 TBA (猝灭 $\cdot\text{OH}$, $k_{\cdot\text{OH}} = (3.8 - 7.6) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$) [27], 自由基清除剂对 CCF/PMS 体系中 TC 降解的影响如图 10、表 1 所示。由图 10、表 1 可知, CCF/PMS 体系在 30 min 内的 TC 分解率约为 91.1%, 而添加 MeOH 和 TBA 后 TC 分解率分别为 39.3% 和 52.8%。说明在反应过程中产生了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 是由部分 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 转换而来 [见式 (10)]。



1—叔丁醇; 2—甲醇; 3—糠醇; 4—空白

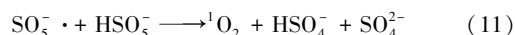
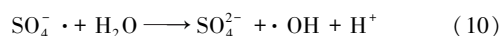
图 10 自由基清除剂对 CCF/PMS 体系中 TC 降解的影响

注: $\rho(\text{TC}) = 20 \text{ mg/L}$, $c(\text{PMS}) = 0.3 \text{ mol/L}$, $\rho(\text{CCF}) = 0.09 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25^\circ\text{C}$ 。

表 1 不同猝灭剂相对应的去除率

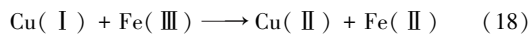
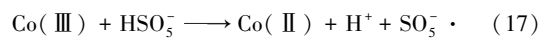
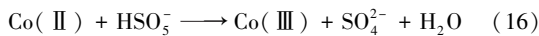
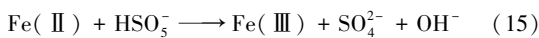
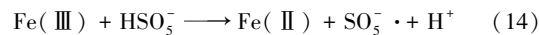
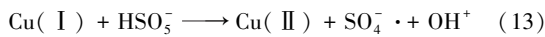
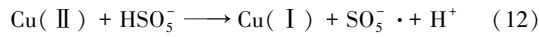
猝灭剂	空白	叔丁醇	甲醇	糠醇
去除率/%	91.1	52.8	39.3	14.1

$^1\text{O}_2$ 直接氧化 PMS 被认为是 PMS 激活过程中主要的非自由基氧化机制 [28]。BQ 是一种高效的 $^1\text{O}_2$ 猝灭剂 ($k_{\cdot\text{OH}} = 1.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$) [29], 在加入与 MeOH、TBA 等物质的量的 BQ 后, 30 min 后 TC 的去除率仅有 14.1%。因此, $^1\text{O}_2$ 是 CCF/PMS 系统中负责污染物降解的主要活性氧物种, $^1\text{O}_2$ 的生成机理见式 (11) [30]。根据自由基猝灭试验可以得出, 反应过程中存在的活性氧对试验的影响依次是 $^1\text{O}_2 > \text{SO}_4^{\cdot-} > \cdot\text{OH}$ 。



综上所述, TC 的降解机理如下: 首先, CCF 将 PMS 吸附在材料表面, CCF 复合材料表面的 Cu、Co、Fe 离子作为主要活性位点与 PMS 反应生成活性氧 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [见式 (12) ~ 式 (17)], $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 进一

步转化为 ¹O₂ [见式(11)]。其次,产生的 SO₄⁻·、·OH(SO₄⁻·和 H₂O 反应生成·OH[见式(10)]与 ¹O₂,进一步攻击 TC 分子。此外,Cu 与 Fe 之间的协同作用也促进 Cu(Ⅰ)与 Fe(Ⅲ)之间的电子转移[见式(18)]^[31],加速了催化剂的再生,提高了体系中活性物种的产生速率,加速了一系列的降解反应,最终将 TC 转化为 CO₂ 和 H₂O,直至 PMS 被消耗完^[32]。



3 结论

(1)通过 SEM-EDS、XRD 和 XPS 对 CCF 进行表征,证明水热法成功制备了 CCF 催化材料。CuO 改善了 CoFe₂O₄ 材料团聚的问题,CCF 的催化性能远高于 CuO 和 CoFe₂O₄,这是因为 2 种材料在反应体系中起到协同作用。

(2)当温度为 25℃、TC 的初始质量浓度为 20 mg/L、CCF 质量浓度为 0.09 g/L、初始 PMS 浓度为 0.3 mmol/L、初始 pH 为 7 时,30 min 内去除率可达 91%。除 HCO₃⁻ 外,其他阴离子(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)对 CCF/PMS 体系均有抑制作用。

(3)猝灭试验确定了反应过程中的活性物质,包括 SO₄⁻·、·OH 和 ¹O₂,其中 ¹O₂ 发挥主要作用,对 TC 作用的效果依次是 ¹O₂ > SO₄⁻· > ·OH。

(4)5 次重复试验后,CCF/PMS 体系对 TC 的去除率仍能保持在 80% 以上,说明 CCF 具有良好的稳定性和重复使用性。

参考文献

- [1] Xie Zhijie, Feng Yiping, Wang Fengliang, *et al.* Construction of carbon dots modified MoO₃/g-C₃N₄ Z-scheme photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of tetracycline[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 229: 96-104.
- [2] Hiller C X, Hubner U, Fajnorova S, *et al.* Antibiotic microbial resistance (AMR) removal efficiencies by conventional and advanced wastewater treatment processes: A review [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 685: 596-608.
- [3] Wei Chenmo, Zhang Yongli, Zhang Gucheng, *et al.* Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a Co-NiO_x catalyst[J]. *Water Sci Technol*, 2017, 76(5-6): 1436-1446.
- [4] Du Yunchen, Ma Wenjie, Liu Pingxin, *et al.* Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles supported on titanate nanotubes (CoFe₂O₄/TNTs) as a novel heterogeneous catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants[J]. *J Hazard Mater*, 2016, 308: 58-66.
- [5] Wang Jingwen, Xiong Bin, Miao Lei, *et al.* Applying a novel advanced oxidation process of activated peracetic acid by CoFe₂O₄ to efficiently degrade sulfamethoxazole[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 280: 119422.
- [6] Chen Liwei, Ding Dahu, Liu Chao, *et al.* Degradation of norfloxacin by CoFe₂O₄-GO composite coupled with peroxymonosulfate: A comparative study and mechanistic consideration [J]. *Chem Eng J*, 2018, 334: 273-284.
- [7] Zhang Tao, Chen Yin, Wang Yuru, *et al.* Efficient peroxydisulfate activation process not relying on sulfate radical generation for water pollutant degradation [J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(10): 5868-5875.
- [8] Ma Qiuling, Zhang Huixuan, Zhang Xinyi, *et al.* Synthesis of magnetic CuO/MnFe₂O₄ nanocomposite and its high activity for degradation of levofloxacin by activation of persulfate[J]. *Chem Eng J*, 2019, 360: 848-860.
- [9] Li Chenxuan, Chen Changbin, Lu Jiayuan, *et al.* Metal organic framework-derived CoMn₂O₄ catalyst for heterogeneous activation of peroxymonosulfate and sulfanilamide degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 101-109.
- [10] Bikkarolla S K, Pagona P K. CuCo₂O₄ nanoparticles on nitrogenated graphene as highly efficient oxygen evolution catalyst[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 281: 243-251.
- [11] Zhao Hanlin, Qu Zhenping, Sun Hongchun. Rational design of spinel CoMn₂O₄ with Co-enriched surface as high-activity catalysts for NH₃-SCO reaction [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 529: 147044.
- [12] Kosova N V, Devyatkina E T, Kaichev V V. Mixed layered Ni-Mn-Co hydroxides: Crystal structure, electronic state of ions, and thermal decomposition [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 735-740.
- [13] Fan Yan, Liu Yanru, Hu Xiang, *et al.* Preparation of metal organic framework derived materials CoFe₂O₄@NC and its application for degradation of norfloxacin from aqueous solutions by activated peroxymonosulfate[J]. *Chemosphere*, 2021, 275: 130059.
- [14] Roostaie A, Allabnoori F, Ehteshami S. Composite magnetic nanoparticles (CuFe₂O₄) as a new micro-sorbent for extraction of rhodamine B from water samples [J]. *J Aoac Int*, 2017, 100(5): 1539-1543.
- [15] Li Chunquan, Huang Ying, Dong Xiongbo, *et al.* Highly efficient activation of peroxymonosulfate by natural negatively-charged kaolinite with abundant hydroxyl groups for the degradation of atrazine[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 247: 10-23.
- [16] Li Meng, Li Yanwen, Yu Pengfei, *et al.* Exploring degradation mechanism of tetracycline via high-effective peroxymonosulfate catalysts of montmorillonite hybridized CoFe composites and safety

- assessment[J]. Chem Eng J, 2022, 427: 130930.
- [17] Ma Qiuling, Nengzi Lichao, Zhang Xinyi, *et al.* Enhanced activation of persulfate by AC@CoFe₂O₄ nanocomposites for effective removal of lomefloxacin[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 233: 115978.
- [18] Ren Fujun, Zhu Weiwei, Zhao Jingyuan, *et al.* Nitrogen-doped graphene oxide aerogel anchored with spinel CoFe₂O₄ nanoparticles for rapid degradation of tetracycline[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 241: 116690.
- [19] Wang Zhongjuan, Zhang Xinyi, Zhang Huixuan, *et al.* Synthesis of magnetic nickel ferrite/carbon sphere composite for levofloxacin elimination by activation of persulfate[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 215: 528–539.
- [20] Li Zhenlu, Guo Changsheng, Lyu Jianchang, *et al.* Tetracycline degradation by persulfate activated with magnetic Cu/CuFe₂O₄ composite: Efficiency, stability, mechanism and degradation pathway[J]. J Hazard Mater, 2019, 373: 85–96.
- [21] Betterton E A, Hoffmann M R. Kinetics and mechanism of the oxidation of aqueous hydrogen sulfide by peroxymonosulfate[J]. Environmental Science & Technology, 1990, 24(12): 1819–1824.
- [22] Wang Yuru, Tian Dongfan, Chu Wei, *et al.* Nanoscaled magnetic CuFe₂O₄ as an activator of peroxymonosulfate for the degradation of antibiotics norfloxacin[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 212: 536–544.
- [23] Hu Fengping, Luo Wendong, Liu Caihua, *et al.* Fabrication of graphitic carbon nitride functionalized P-CoFe₂O₄ for the removal of tetracycline under visible light: Optimization, degradation pathways and mechanism evaluation[J]. Chemosphere, 2021, 274: 129783.
- [24] Ding Ddahu, Yang Shengjiong, Chen Liwei, *et al.* Degradation of norfloxacin by CoFe alloy nanoparticles encapsulated in nitrogen doped graphitic carbon (CoFe@N-GC) activated peroxymonosulfate[J]. Chem Eng J, 2020, 392: 123725.
- [25] Yao Yunjin, Cai Yunmu, Lu Fang, *et al.* Magnetic recoverable Mn-Fe₂O₄ and MnFe₂O₄-graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants[J]. J Hazard Mater, 2014, 270: 61–70.
- [26] Guan Yinghong, Ma Jun, Ren Yueming, *et al.* Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via the formation of hydroxyl and sulfate radicals[J]. Water Res, 2013, 47(14): 5431–5438.
- [27] Liang Chenju, Su Hsinwey. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(11): 5558–5562.
- [28] Zhou Yanbo, Zhang Yongli, Hu Xiaomin. Enhanced activation of peroxymonosulfate using oxygen vacancy-enriched FeCo₂O_{4-x} spinel for 2, 4-dichlorophenol removal: Singlet oxygen-dominated nonradical process[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 597: 124568.
- [29] Zhou Yang, Jiang Jin, Gao Yuan, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by benzoquinone: A novel nonradical oxidation process[J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(21): 12941–12950.
- [30] Chen Zhiping, Bi Sijing, Zhao Guangyi, *et al.* Enhanced degradation of triclosan by cobalt manganese spinel-type oxide activated peroxymonosulfate oxidation process via sulfate radicals and singlet oxygen: Mechanisms and intermediates identification[J]. Sci Total Environ, 2020, 711: 134715.
- [31] Lyu Jianchang, Ge Ming, Hu Zheng, *et al.* One-pot synthesis of magnetic CuO/Fe₂O₃/CuFe₂O₄ nanocomposite to activate persulfate for levofloxacin removal: Investigation of efficiency, mechanism and degradation route[J]. Chem Eng J, 2020, 389: 124456.
- [32] Zhou Rui, Zhao Jian, Shen Ningfei, *et al.* Efficient degradation of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solution by peroxymonosulfate activated with magnetic spinel FeCo₂O₄ nanoparticles[J]. Chemosphere, 2018, 197: 670–679. ■

(上接第 101 页)

- [6] 赵玉珏, 刘芝宏, 周爱娟, 等. 响应面法优化 Fe²⁺ 活化过硫酸盐降解喹啉工艺研究[J]. 现代化工, 2021, 41(1): 143–148.
- [7] 李立, 吴丽颖, 董正玉, 等. 高晶度 Mn-Fe LDH 催化剂活化过一硫酸盐降解偶氮染料 RBK5[J]. 环境科学, 2020, 41(6): 2736–2745.
- [8] Moussav G, Momeninejad H, Shekoohiyan S, *et al.* Oxidation of acetaminophen in the contaminated water using UVC/S₂O₈²⁻ process in a cylindrical photoreactor: Efficiency and kinetics of degradation and mineralization[J]. Separation & Purification Technology, 2017, 181: 132–138.
- [9] Antoniou M G, De La Cruz A A, Dionysiou D D. Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e-transfer mechanisms[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 96(3–4): 290–298.
- [10] 苏冰琴, 林昱廷, 宋秀兰, 等. 磁性纳米 Fe₃O₄ 活化过一硫酸盐降解水中三氯生[J]. 中国给水排水, 2021, 37(15): 89–94, 101.
- [11] Song Xiulan, Ren Caiwen, Zhao Qingyun. Simultaneous removal of Cr(VI) and triclosan from aqueous solutions through Fe₃O₄ magnetic nanoscale-activated persulfate oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122586.
- [12] 董正玉, 吴丽颖, 王霖, 等. 新型 Fe₃O₄@α-MnO₂ 活化过一硫酸盐降解水中偶氮染料[J]. 中国环境科学, 2018, 38(8): 3003–3010.
- [13] 苏冰琴, 刘一清, 林昱廷, 等. Fe₃O₄ 活化过硫酸盐体系同步去除诺氟沙星和铅[J]. 中国环境科学, 2022, 42(2): 717–727.
- [14] 余月城, 董正玉, 吴丽颖, 等. MnFe₂O₄ 活化过一硫酸盐降解废水中 LAS[J]. 中国环境科学, 2019, 39(8): 3323–3331.
- [15] 刘洪位, 郭洪光, 付垚, 等. 硫酸根自由基降解诺氟沙星动力学因子优化分析[J]. 水处理技术, 2016, 42(3): 27–31, 42.
- [16] Wang Y, Sun H, Ang M, *et al.* 3D-hierarchically structured MnO₂ for catalytic oxidation of phenol solutions by activation of peroxymonosulfate: Structure dependence and mechanism[J]. Applied Catalysis B Environment, 2015, 164: 159–167.
- [17] Peng Qian, Ding Yaobin, Zhu Lihua, *et al.* Fast and complete degradation of norfloxacin by using Fe/Fe₃C@NG as a bifunctional catalyst for activating peroxymonosulfate[J]. Separation & Purification Technology, 2018, 202: 307–317. ■