

非均相催化氧化法降解水中 诺氟沙星机理研究

魏志远¹, 张云霄¹, 占锐¹, 李嘉欣¹, 张猛¹, 刘莉莉^{1,2*}

(1. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237;
2. 上海有机固废生物转化工程技术研究中心, 上海 200241)

摘要: 诺氟沙星(NOR)是废水中最常见的氟喹诺酮类抗生素之一,其释放和累积会造成一系列生态和环境问题。以稳定、可回收的 CoFe_2O_4 纳米颗粒为非均相催化剂,在少量过一硫酸盐(PMS)投加条件下研究NOR的降解机理及效率影响因素。结果表明,在PMS浓度为 0.5 mmol/L 、 CoFe_2O_4 质量浓度为 100 mg/L 、 $\text{pH}=7$ 、温度为 25°C 最佳反应条件下,30 min内NOR降解效率可达 95.5% ,反应速率常数约 0.1054 min^{-1} 。经过4次循环实验,NOR降解率仍可达到 65.5% 。

关键词: 诺氟沙星;非均相催化氧化;影响因素;降解机理;降解途径

中图分类号:X171.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)11-0122-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.11.023

Degradation mechanism of norfloxacin in water by heterogeneous catalytic oxidation

WEI Zhi-yuan¹, ZHANG Yun-xiao¹, ZHAN Rui¹, LI Jia-xin¹, ZHANG Meng¹, LIU Li-li^{1,2*}

(1.School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2.Shanghai Engineering Research Center of Biotransformation of Organic Solid Waste, Shanghai 200241, China)

Abstract: Norfloxacin is one of the most frequently detected fluoroquinolones antibiotics in wastewater, the release and accumulation of norfloxacin will cause a series of ecological and environmental problems. Stable and recyclable CoFe_2O_4 nanoparticles are used as a heterogeneous catalyst to investigate the degradation mechanism of norfloxacin under the condition of a small amount of peroxydisulfate (PMS) dosage and the influencing factors for removal efficiency. The results indicate that the degradation efficiency of norfloxacin can reach 95.5% and the reaction rate constant is about 0.1054 min^{-1} within 30 minutes when PMS dosage is $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, CoFe_2O_4 dosage is $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7$, and temperature is 25°C . The degradation efficiency of norfloxacin still reaches 65.5% after the catalyst has been used for four cycle experiments.

Key words: norfloxacin; heterogeneous catalytic oxidation; influencing factors; degradation mechanism; degradation pathway

诺氟沙星(NOR)作为第3代氟喹诺酮类抗生素,常被用于治疗尿路和胆道感染等疾病。由于市政污水处理工艺的抗生素去除效率较低(约 40%)^[1],因此常在生活污水和自然水体中检测到一定浓度的NOR,其环境介质累积将导致人体健康和生态环境风险^[2-4]。目前,基于硫酸根自由基($\text{SO}_4\cdot^-$)的高级氧化技术广泛应用于难降解有机污染废水的治理。 Co^{2+} 通常被认为是最有效的过一硫酸盐(PMS)活化剂,可高效生成 $\text{SO}_4\cdot^-$ ^[5]。同时,钴的磁性铁酸盐复合氧化物(CoFe_2O_4)也是PMS的高效催化剂,应用于抗生素的催化降解^[6]。

笔者采用溶胶-凝胶法制备 CoFe_2O_4 纳米颗粒,在少量PMS存在的情况下,考察了影响反应效

率的因素及反应体系的主要自由基;考察材料反应前后结构与组成变化,并结合NOR的降解途径深入分析反应机理。同时,考察了 CoFe_2O_4 循环利用效率及金属离子浸出浓度,进一步确定材料稳定性及安全性。

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料

硝酸钴 [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%]、硝酸铁 [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99%]、氧化铁(Fe_2O_3 , 98.5%),上海国药化学试剂有限公司生产;NOR(质量分数 $>98\%$),上海思域化工科技有限公司生产;PMS($\text{KHSO}_5\cdot 0.5\text{KHSO}_4\cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$),上海阿拉丁试剂

收稿日期:2021-12-01;修回日期:2022-08-30

基金项目:国家重点研发计划(2018YFC1901000);上海有机固废生物转化工程技术研究中心开放课题(SERC2021C06)

作者简介:魏志远(1995-),男,硕士研究生,研究方向为环境化学,18816933196@139.com;刘莉莉(1979-),女,博士,副教授,研究方向为环境化学,通讯联系人,lilyliu@ecust.edu.cn。

有限公司生产;甲醇(MeOH)、乙醇(EtOH)和叔丁醇(TBA),上海麦克林生化科技有限公司生产。除测试标准品外,实验所用化学试剂均为分析纯,使用去离子水配置试剂。

1.2 催化剂制备及表征

采用溶胶-凝胶法制备 CoFe_2O_4 纳米颗粒。将 1.455 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、4.04 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 4.203 g 柠檬酸溶于 200 mL 去离子水并搅拌均匀,而后于 60℃ 油浴搅拌加热 4 h,获得的凝胶状物质于 90℃ 烘箱内烘干。干凝胶于马弗炉内 300℃ 煅烧 3 h,自然冷却后研磨。去离子水和乙醇反复洗涤至中性,烘干研磨后得到 CoFe_2O_4 纳米颗粒。

利用场发射电子扫描显微镜(FESEM, GeminiSEM 500)观察 CoFe_2O_4 表面形貌特征。利用 X 射线能谱分析仪(EDX)分析样品元素组成。利用 X 射线衍射分析仪(XRD, max2550VB/PC)分析反应前后样品晶形结构。利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific K-Alpha)分析反应前后样品表面元素化学价态及相对含量。利用比表面积和孔隙度分析仪(BET, TriStar II 3020)分析 CoFe_2O_4 比表面积。

1.3 非均相催化氧化降解实验与分析方法

在装有 100 mL 质量浓度为 5 mg/L 的 NOR 溶液(0.1 mol/L H_2SO_4 或 NaOH 调节 pH 至设定值)的反应器(250 mL)中加入一定量的 PMS 和 CoFe_2O_4 启动反应,反应器密封后置于恒温振荡器(25℃、170 r/min)反应 30 min,在反应开始后 5、10、15、20、25 min 和 30 min 吸取 1 mL 反应液,淬灭反应并过滤后测定 NOR 浓度并分析降解产物,每个处理设置 3 个平行实验。

利用高效液相色谱仪(HPLC, Shimadzu LC-20AT)测定 NOR 浓度,流动相体积比为甲醇:磷酸溶液(0.05 mol/L, pH ≈ 2.67) = 60:40,流速为 1 mL/min,进样体积为 0.1 mL,柱温为 35℃。利用超高效液相色谱-质谱联用仪(UPLC-MS, * Q-Exactive plus)分析 NOR 降解产物,流动相体积比为甲醇:甲酸(0.05% 水溶液) = 50:50,进样体积为 3 μL 。利用总有机碳分析仪(Shimadzu TOC-L)测定反应体系 TOC 去除率。利用可见分光光度计(DR3900)测定浸出金属离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 CoFe_2O_4 的表征与分析

CoFe_2O_4 各种表征结果如图 1 所示。由图 1(a)

中可以看出,制备的 CoFe_2O_4 纳米颗粒呈球状,平均粒径约 10 nm。由图 1(b)中可以看出, CoFe_2O_4 主要元素组成为 Co、Fe 和 O 元素,相对原子质量分数分别为 15.4%、35.5%和 49.2%,其中 Co、Fe 原子化学计量比接近 1:2。由图 1(c)中可以看出,反应前后 CoFe_2O_4 的特征衍射峰的峰形、峰位等无明显变化,均与 CoFe_2O_4 标准卡片(JCPDS No.22-1086)一致,进一步证明催化剂材料的成功合成及其稳定的化学结构。 2θ 为 18.3、30.1、35.4、37.1、43.1、53.4、57.0° 和 62.6° 处的特征衍射峰分别对应

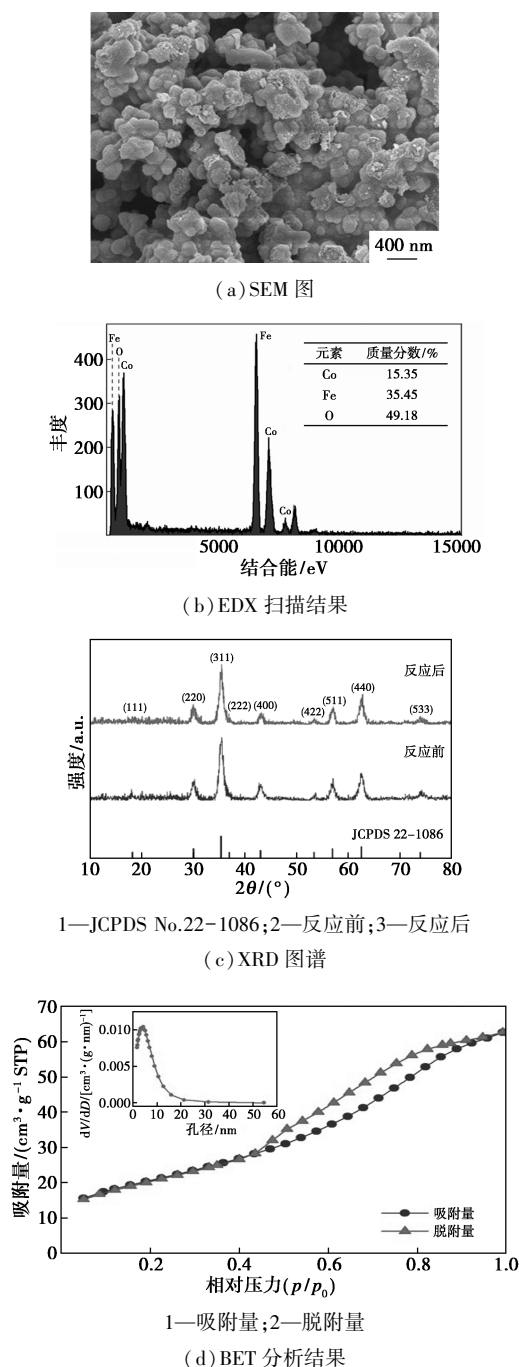
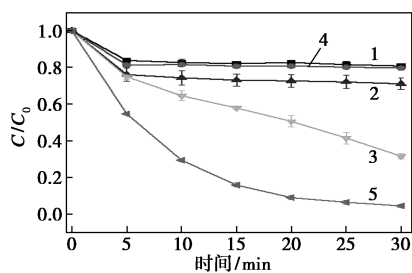


图 1 CoFe_2O_4 各种表征结果

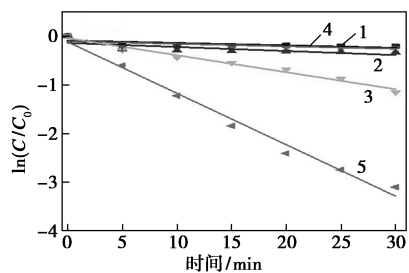
(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面^[7], 其中, (220)、(311)、(511) 和 (440) 晶面特征衍射峰清晰锐利、峰位较窄, 表明合成的 CoFe_2O_4 纯度较高^[8]。由图 1(d) 中可以看出, CoFe_2O_4 纳米颗粒氮气吸脱附等温线为 IV 型^[9], 中压段形成闭合的 H1 型介孔磁滞环为介孔材料典型特征, 合成材料比表面积约 $74.0 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积约 $0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

2.2 不同反应体系中 NOR 的去除效率

NOR 在 PMS、 CoFe_2O_4 、 CoO/PMS 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PMS}$ 和 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 体系中的去除效率和反应动力学如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 温度为 25°C 、 $\text{pH}=7$ 、NOR 初始质量浓度为 5 mg/L 、PMS 浓度为 0.5 mmol/L 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CoO}$ 投加质量浓度均为 100 mg/L 、反应时间为 30 min 时, 仅投加 PMS 时 NOR 的去除率约 19.2% ; 由于合成材料比表面积较大, 仅投加 CoFe_2O_4 时 NOR 的吸附去除率约 29.0% ; 由于 Fe_2O_3 不具备 PMS 活化能力, 故 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PMS}$ 体系对 NOR 的去除效率仅 20.4% ; CoO/PMS 催化活性较高, CoO/PMS 体系的 NOR 去除率约 68.4% , 反应动力学常数 K_{obs} 约 $0.0348/\text{min}$ 。 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 体系中 NOR 的去除率可达 95.5% , 反应动力学常数达到 $0.1054/\text{min}$, 说明 CoFe_2O_4 可有效活化 PMS 实现 NOR 的高效降解。



(a) 对去除率的影响



(b) 反应动力学

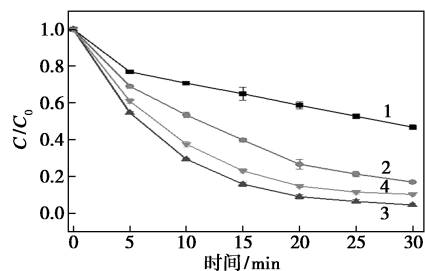
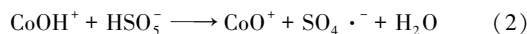
1—PMS; 2— CoFe_2O_4 ; 3— CoO/PMS ; 4— $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PMS}$;
5— $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$

图 2 不同反应体系下 NOR 的去除率及反应动力学

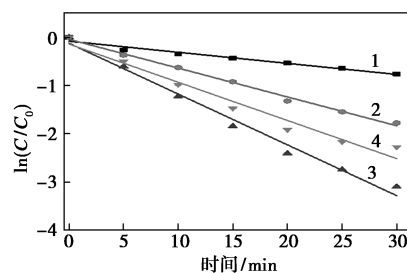
2.3 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 体系反应效率影响因素

2.3.1 初始 pH 的影响

在 NOR 质量浓度为 5 mg/L 、PMS 浓度 0.5 mmol/L 、 CoFe_2O_4 质量浓度为 100 mg/L 、温度 25°C 条件下, 考察反应体系初始 pH 对 NOR 去除率和反应动力学的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 酸性 ($\text{pH}=3$) 或碱性 ($\text{pH}=9$) 反应条件均会显著影响 NOR 去除。当 $\text{pH}=3$ 时, NOR 去除率仅为 53.2% , $K_{\text{obs}}=0.0234/\text{min}$ 。酸性条件下, 材料表面 $\text{Co}(\text{II})$ 与 H_2O 结合生成 CoOH^+ 的过程受到限制[见式(1)], 从而影响 PMS 活化过程并阻碍 $\text{SO}_4\cdot^-$ 生成[见式(2)]^[10]。当 $\text{pH}=9$ 时, NOR 去除率及 K_{obs} 分别降低至 89.7% 和 0.0842 min^{-1} , 这是由于 OH^- 消耗 $\text{SO}_4\cdot^-$ 生成氧化能力相对较弱的 $\cdot\text{OH}$ [见式(3)]^[11]。因此, 确定的最佳反应 pH 为 7。



(a) 对去除率的影响



(b) 反应动力学

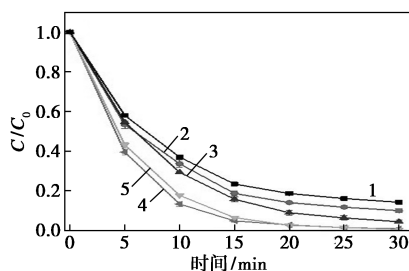
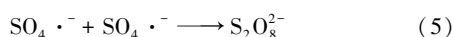
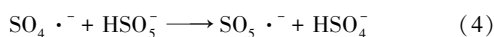
1— $\text{pH}=3.0$; 2— $\text{pH}=5.0$; 3— $\text{pH}=7.0$; 4— $\text{pH}=9.0$

图 3 pH 对 NOR 去除率的影响及其反应动力学

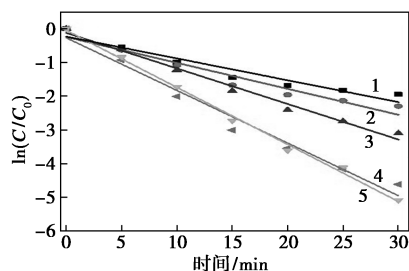
2.3.2 初始 PMS 浓度的影响

在 NOR 质量浓度为 5 mg/L 、 CoFe_2O_4 质量浓度为 100 mg/L 、 $\text{pH}=7$ 、反应温度为 25°C 条件下, 考察 PMS 浓度对 NOR 去除率和反应动力学的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 随着 PMS 浓度升高, NOR 去除率和反应速率逐渐增大。PMS 浓度为 0.125 mmol/L 时, NOR 的去除率为 85.7% ; PMS 浓度增至 0.75 mmol/L 时, 去除率可达 99.1% , k_{obs}

由 0.0593 min^{-1} 增大至 0.1560 min^{-1} 。继续增加 PMS 浓度至 1 mmol/L , NOR 去除率 (99.3% , $k_{\text{obs}} = 0.1692/\text{min}$) 变化不显著, 过量 PMS 会与 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 发生淬灭或重组反应[见式(4)和式(5)], 从而抑制 NOR 的降解。因此, 确定最适 PMS 浓度为 0.5 mmol/L 。



(a) 对去除率的影响



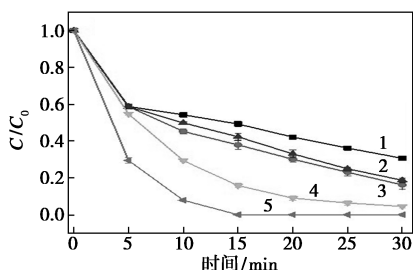
(b) 反应动力学

1— 0.125 mmol/L ; 2— 0.25 mmol/L ; 3— 0.5 mmol/L ;
4— 0.75 mmol/L ; 5— 1.0 mmol/L

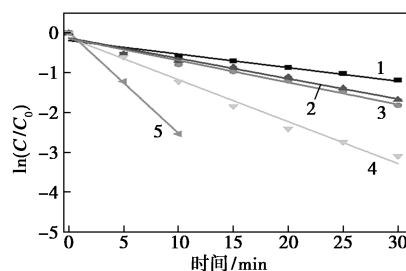
图 4 PMS 浓度对 NOR 去除效率的影响及反应动力学

2.3.3 CoFe_2O_4 投加质量浓度的影响

在 NOR 质量浓度为 5 mg/L 、PMS 浓度 0.5 mmol/L 、 $\text{pH}=7$ 、反应温度为 25°C 条件下, 考察催化剂质量浓度对 NOR 去除效率和反应动力学的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出, 当 CoFe_2O_4 质量浓度从 10 mg/L 增加至 100 mg/L 时, 反应 15 min 后 NOR 去除率从 69.4% 迅速上升到 95.4% , 显著提升了 26.0% , 反应速率常数 k_{obs} 从 0.0340 min^{-1} 增大至 0.1048 min^{-1} ; 继续增加



(a) 对去除率的影响



(b) 反应动力学

1— 10 mg/L ; 2— 20 mg/L ; 3— 50 mg/L ; 4— 100 mg/L ; 5— 200 mg/L

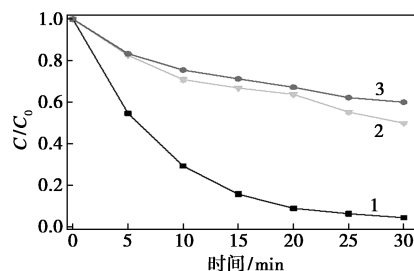
图 5 催化剂质量浓度对 NOR 去除率的影响及其反应动力学

CoFe_2O_4 质量浓度至 200 mg/L , 反应 15 min 后 NOR 几近完全降解, k_{obs} 增至 0.2549 min^{-1} 。然而, 综合考虑反应效率及反应成本, 确定最适催化剂投加质量浓度为 100 mg/L 。

2.4 非均相催化反应机理

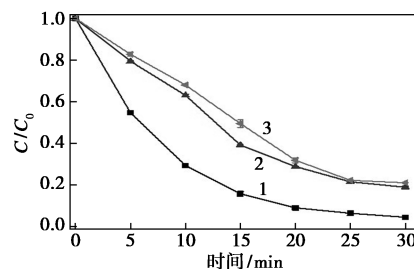
2.4.1 反应体系主要活性自由基鉴定

采用乙醇 (EtOH) 和叔丁醇 (TBA) 作为自由基清除剂, EtOH 的 α 氢能与 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 快速发生淬灭反应; 而 TBA 没有 α 氢, 其与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速度约是与 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 反应速度的 1000 倍, 因此只能与 $\cdot\text{OH}$ 快速发生淬灭反应^[12-13]。自由基淬灭实验结果如图 6 所示。由图 6(a) 中可以看出, 反应体系中加入 50 mmol/L 和 100 mmol/L 的 EtOH 时, NOR 的去除率分别下降至 50.0% 和 40.0% ; 由图 6(b) 中可以看



1—空白组; 2—乙醇 50 mmol/L ; 3—乙醇 100 mmol/L

(a) EtOH



1—空白组; 2—叔丁醇 50 mmol/L ; 3—叔丁醇 100 mmol/L

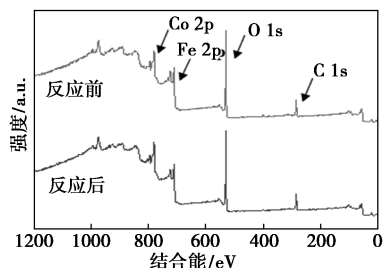
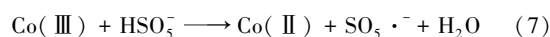
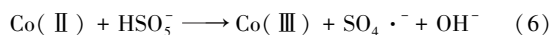
(b) TBA

图 6 自由基淬灭剂对 NOR 去除效率的影响

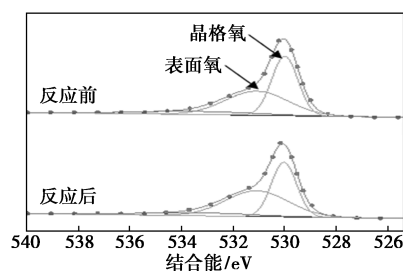
出,当加入 50 mmol/L 和 100 mmol/L 的 TBA 时, NOR 去除率分别降低至 81.1% 和 78.9%。结果表明, EtOH 对 NOR 去除的抑制作用显著高于 TBA, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 体系中的主要活性自由基为 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$, 且 $\text{SO}_4\cdot^-$ 在反应过程中占主导地位。

2.4.2 反应前后 CoFe_2O_4 表面元素化学形态及相对含量变化

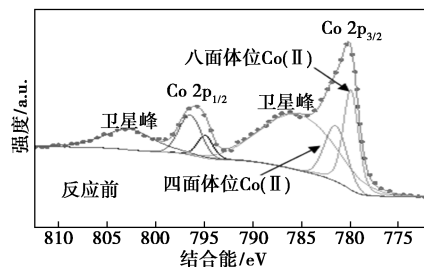
CoFe_2O_4 纳米颗粒的 XPS 图谱如图 7 所示。由图 7(a) 中可以看出, 反应前后样品表面 Co、Fe、O 等元素相对质量分数分别为 11.72%、18.36%、44.23% 和 10.23%、20.04%、44.94%, 原子比近似 1:2:4, 进一步证明合成 CoFe_2O_4 纳米颗粒的稳定性。由图 7(b) 中可以看出, 530.01 eV 和 531.08 eV 处的特征峰分属于晶格氧 (O^{2-}) 和表面氧 ($-\text{OH}$ 或 $-\text{COOH}$), 其相对质量分数分别由反应前的 45% 和 55% 变为 41% 和 59%。晶格氧相对质量分数下降是反应过程中 Co(III) 向 Co(II) 转化, 促使晶格氧作为电子供体失去电子转化为 O_2 , 从而导致表面氧含量增加^[14-15]。已有研究表明, 催化剂表面氧对 PMS 的活化[式(1)和式(2)]具有关键作用^[16]。由图 7(c) 和图 7(d) 可知, $\text{Co } 2p_{3/2}$ 轨道和 $\text{Co } 2p_{1/2}$ 轨道附近存在明显卫星峰, 通过拟合得到 2 个组分, 分别归属于八面体位点 Co(II) (779.12 eV) 和四面体位点 Co(II) (780.93 eV)^[7]。反应后, 催化剂八面体位点出现 Co(III) 特征峰 (782.20 eV)^[17], 说明反应过程中存在 Co(III)/Co(II) 氧化还原循环。由图 7(e) 和图 7(f) 可知, $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe } 2p_{1/2}$ 的主轨道峰分别位于 711.6 eV 和 725.0 eV, 且伴有卫星峰出现。通过拟合得到 Fe(II) 和 Fe(III) 特征峰, 反应前后不同价态 Fe 元素的相对质量分数变化不大, 表明其未参与电子转移。催化反应主要以 Co(III)/Co(II) 氧化还原循环对 PMS 的活化作用为主[见式(6)和式(7)]。



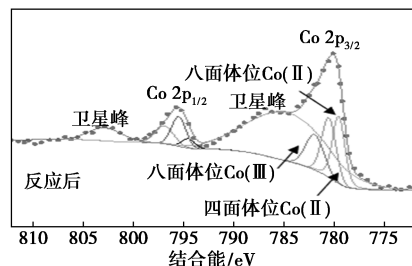
(a) 全谱扫描结果



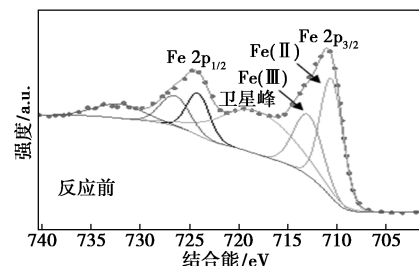
(b) 反应前后 O 1s 图谱



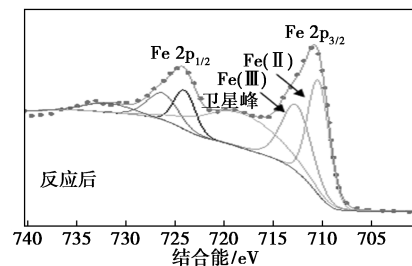
(c) 反应前 Co 2p 图谱



(d) 反应后 Co 2p 图谱



(e) 反应前 Fe 2p 图谱



(f) 反应后 Fe 2p 图谱

图 7 CoFe_2O_4 纳米颗粒的 XPS 图谱

2.4.3 NOR 降解产物及降解途径分析

UPLC-MS 共检测出 13 种 NOR 降解产物, 根据降解规律及作用机理推测其降解途径主要包括哌嗪环裂解反应^[18]、脱氟作用^[19]、羟基化反应^[20]等, 如图 8 所示。

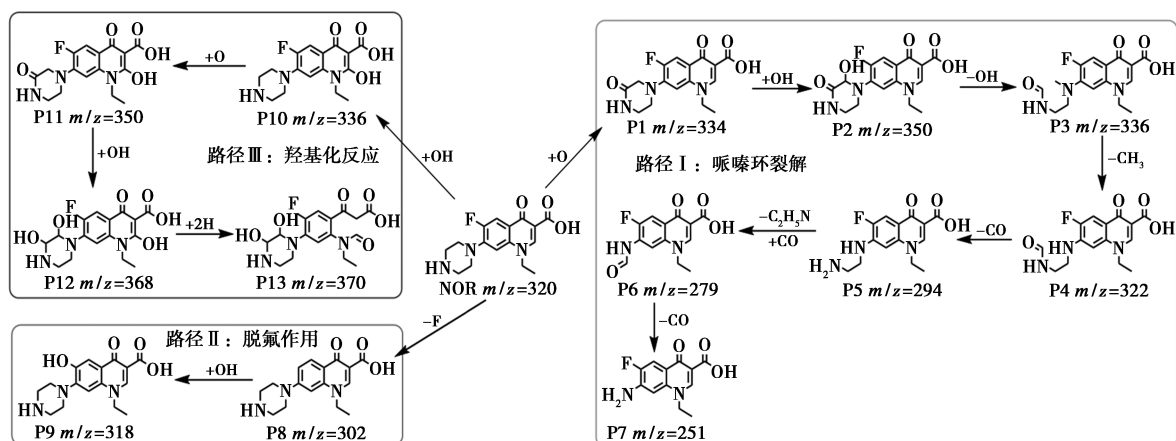


图 8 NOR 降解路径

路径 I (哌嗪环裂解) 中,在 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的攻击下, NOR 首先经过羰基化反应加氧生成产物 P1 ($m/z=334$), 之后哌嗪基团经羟基化作用生成产物 P2 ($m/z=350$)。随后,哌嗪环裂解并发生结构重排生成酰胺产物 P3 ($m/z=336$)^[21-22]。P3 经去甲基化反应生成 P4 ($m/z=322$), 并进一步发生脱羰反应生成 P5 ($m/z=294$)。随后, P5 脱去 $-\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ 并经过羰基化氧化反应生成 P6 ($m/z=279$), 最后脱去羰基生成产物 P7 ($m/z=251$)^[4]。

路径 II (脱氟作用) 中, NOR 分子中 $\text{C}-\text{F}$ 键被 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 攻击发生断裂, 生成产物 P8 ($m/z=302$), 随后断键与羟基结合生成产物 P9 ($m/z=318$)^[23]。

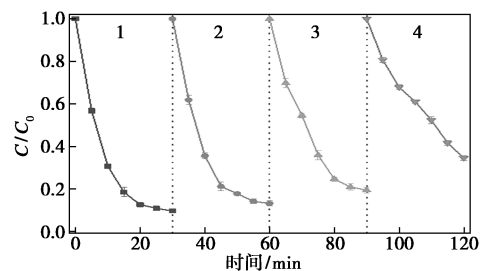
路径 III (羟基化反应) 中, NOR 被 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 攻击生成 $[\text{NOR}]^+$, 与 H_2O 发生反应生成产物 P10 ($m/z=336$)^[20]。随后经过羰基化作用生成产物 P11 ($m/z=350$), 进一步羟基化加成形成产物 P12 ($m/z=368$), 最后苯环上 $\text{C}=\text{C}$ 双键断裂并发生羰基化反应生成产物 P13 ($m/z=370$)。

NOR 降解路径分析结果表明, NOR 在 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的共同作用下逐步发生分解反应, 且攻击作用仍以 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 为主, 与前述的自由基淬灭反应结论一致。

2.5 CoFe_2O_4 纳米颗粒稳定性

通过循环降解实验并测定反应液中金属离子浸出质量浓度, 考察合成 CoFe_2O_4 的催化效率与结构稳定性, 结果分别如图 9、表 1 所示。由图 9、表 1 中可以看出, 经过 4 次循环反应后, 最佳反应条件下 NOR 的降解率仍可达到 65.5%, 且随着反应循环次数的增加, 溶液中金属离子的浸出浓度越来越低, 表明 CoFe_2O_4 良好的催化性能与结构稳定性。第 4 次实验结束后反应液中 Co^{2+} 和 Fe^{2+} 的浸出质量浓度仅

分别为 0.08 mg/L 和 0.022 mg/L, Co^{2+} 的 4 次累积浸出质量浓度仅为 0.64 mg/L, 显著低于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 中集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值 (1 mg/L) 要求。因此, 合成的 CoFe_2O_4 具有良好的催化性能和结构稳定性。



1—第 1 次; 2—第 2 次; 3—第 3 次; 4—第 4 次

图 9 CoFe_2O_4 重复利用的催化性能

表 1 循环降解实验反应液中金属离子浸出质量浓度

| 循环次数 | 第 1 次 | 第 2 次 | 第 3 次 | 第 4 次 |
|---|------------|-------------|-------------|-------------|
| $\rho(\text{Co})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 0.33±0.01 | 0.14±0.02 | 0.09±0.01 | 0.08±0.01 |
| $\rho(\text{Fe})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 0.04±0.004 | 0.029±0.005 | 0.023±0.003 | 0.022±0.002 |

3 结论

(1) 采用简单的溶胶-凝胶法成功制备介孔型 CoFe_2O_4 纳米催化剂, 颗粒形貌规则、晶形结构稳定且纯度较高, 比表面积达 $74.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

(2) 反应体系 pH、PMS 浓度及 CoFe_2O_4 质量浓度等均会显著影响 NOR 的去除效率, 最终确定的最佳反应条件为: PMS 浓度为 0.5 mmol/L 、 CoFe_2O_4 质

量浓度为 100 mg/L、pH=7、反应温度为 25℃。NOR 在 CoFe₂O₄/PMS 体系中降解过程符合伪一级反应动力学速率模型,最佳反应条件下的去除效率可达 95.5%, $K_{obs}=0.1054/\text{min}$ 。

(3) 反应体系内的自由基主要为 SO₄·⁻ 和 ·OH,且 SO₄·⁻ 对 NOR 的去除起决定性作用。Co(II)/Co(III) 氧化还原反应循环在 PMS 活化过程中起重要作用,决定 SO₄·⁻ 的生成。NOR 降解途径主要包括哌嗪环裂解反应、脱氟作用和羟基化反应,同样表现为以 SO₄·⁻ 为主导的攻击反应。

(4) 4 次循环反应后,CoFe₂O₄/PMS 体系中 NOR 的降解效率仍可达到 65.5%,4 次反应累积 Co 释放率仅 0.64 mg/L。

参考文献

- [1] Jia A, Wan Y, Xiao Y, *et al.* Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant [J]. *Water Research*, 2012, 46(2): 387-394.
- [2] Fernandes M J, Paíga P, Silva A, *et al.* Antibiotics and antidepressants occurrence in surface waters and sediments collected in the north of Portugal [J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124729.
- [3] Xu Q, Liu X, Yang G, *et al.* Norfloxacin-induced effect on enhanced biological phosphorus removal from wastewater after long-term exposure [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122336.
- [4] Liu C, Nanaboina V, Korshin G V, *et al.* Spectroscopic study of degradation products of ciprofloxacin, norfloxacin and lomefloxacin formed in ozonated wastewater [J]. *Water Research*, 2012, 46(16): 5235-5246.
- [5] Huang Y H, Huang Y F, Huang C I, *et al.* Efficient decolorization of azo dye Reactive Black B involving aromatic fragment degradation in buffered Co²⁺/PMS oxidative processes with a ppb level dosage of Co²⁺-catalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2-3): 1110-1118.
- [6] Chen L, Ding D, Liu C, *et al.* Degradation of norfloxacin by CoFe₂O₄-GO composite coupled with peroxymonosulfate: A comparative study and mechanistic consideration [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 273-284.
- [7] Liu B, Song W, Wu H, *et al.* Enhanced oxidative degradation of norfloxacin using peroxymonosulfate activated by oily sludge carbon-based nanoparticles CoFe₂O₄/OSC [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400: 125947.
- [8] Ding D, Huang Y, Zhou C, *et al.* Facet-controlling agents free synthesis of hematite crystals with high-index planes: excellent photodegradation performance and mechanism insight [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(1): 142-151.
- [9] Chen J, Yang L. Study of a heavy metal biosorption onto raw and chemically modified *Sargassum* sp. via spectroscopic and modeling analysis [J]. *Langmuir*, 2006, 22(21): 8906-8914.
- [10] Hu P, Long M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 103-117.
- [11] Shukla P R, Wang S, Sun H, *et al.* Activated carbon supported cobalt catalysts for advanced oxidation of organic contaminants in aqueous solution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 100(3-4): 529-534.
- [12] Qi C, Liu X, Ma J, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants [J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 280-288.
- [13] Tang L, Liu Y, Wang J, *et al.* Enhanced activation process of persulfate by mesoporous carbon for degradation of aqueous organic pollutants: Electron transfer mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 231: 1-10.
- [14] Wang W, Wang H, Li G, *et al.* Catalyst-free activation of persulfate by visible light for water disinfection: efficiency and mechanisms [J]. *Water Research*, 2019, 157: 106-118.
- [15] Yang S, Qiu X, Jin P, *et al.* MOF-templated synthesis of CoFe₂O₄ nanocrystals and its coupling with peroxymonosulfate for degradation of bisphenol A [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 329-339.
- [16] Yao Y, Cai Y, Lu F, *et al.* Magnetic recoverable MnFe₂O₄ and Mn-Fe₂O₄-graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 270: 61-70.
- [17] Zhou Z, Zhang Y, Wang Z, *et al.* Electronic structure studies of the spinel CoFe₂O₄ by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(21): 6972-6975.
- [18] Deng J, Xu M, Chen Y, *et al.* Highly-efficient removal of norfloxacin with nanoscale zero-valent copper activated persulfate at mild temperature [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366: 491-503.
- [19] Peng Q, Ding Y, Zhu L, *et al.* Fast and complete degradation of norfloxacin by using Fe/Fe₃C@NG as a bifunctional catalyst for activating peroxymonosulfate [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 202: 307-317.
- [20] Chen L, Zuo X, Zhou L, *et al.* Efficient heterogeneous activation of peroxymonosulfate by facilely prepared Co/Fe bimetallic oxides: kinetics and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345: 364-374.
- [21] Ma X, Cheng Y, Ge Y, *et al.* Ultrasound-enhanced nanosized zero-valent copper activation of hydrogen peroxide for the degradation of norfloxacin [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 40: 763-772.
- [22] Niu B, Wang L, Li M, *et al.* Lattice B-doping evolved ferromagnetic Perovskite-like catalyst for enhancing persulfate-based degradation of norfloxacin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 425: 127949.
- [23] Li T, Chen Y, Wang X, *et al.* Modifying organic carbon in Fe₃O₄-loaded schwertmannite to improve heterogeneous fenton activity through accelerating Fe(II) generation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 285: 119830. ■