# 过硫酸盐协同 g-$C_3N_4$ 光催化降解酮洛芬的研究

刘嘉琪[1],陈锦华[2],陈 爽[1],易继勇[1],刘清霞[1],刘志雄[1,3,4*]
(1.吉首大学物理与机电工程学院,湖南 吉首 416000;
2.吉首大学生物资源与环境科学学院,湖南 吉首 416000;
3.吉首大学,锰锌钒产业技术湖南省2011技术协同创新中心,湖南 吉首 416000;
4.矿物清洁生产与绿色功能材料开发湖南省重点实验室,湖南 吉首 416000)

**摘要**:以尿素为原料,采用热聚合法合成光催化剂石墨相氮化碳(g-$C_3N_4$),并研究其光催化剂性能。通过X射线衍射仪(XRD)、自带能谱分析的扫描电镜(SEM-EDS)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、热重分析仪(TG/DTG)和紫外-可见分光光度计(UV-Vis DRS)等对光催化剂的结构、形貌、表面官能团、热稳定和光学性能进行表征分析。考察了g-$C_3N_4$的合成温度、g-$C_3N_4$质量浓度、过硫酸钠(SPS)质量浓度、酮洛芬(KTP)初始质量浓度、溶液初始pH、降解时间及催化剂循环使用次数等因素对光催化降解KTP的影响。结果表明,500℃合成的g-$C_3N_4$呈片状多孔纳米结构,具有最佳的光催化性能;在光照功率为35 W、pH为9、SPS初始质量浓度为1.20 g/L、g-$C_3N_4$质量浓度为1.00 g/L、降解时间为150 min时,初始质量浓度为2 mg/L的KTP的降解率为96.84%;催化剂经回收连续使用5次,可将初始质量浓度为2 mg/L的KTP溶液光催化降解至100 μg/L,可满足回用水要求。

**关键词**:石墨相氮化碳(g-$C_3N_4$);光催化;过硫酸盐;酮洛芬
**中图分类号**:TH3 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2023)06-0193-07
**DOI**:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.035

## Photocatalytic degradation of ketoprofen by persulphate synergizing with g-$C_3N_4$

*LIU Jia-qi*[1], *CHEN Jin-hua*[2], *CHEN Shuang*[1], *YI Ji-yong*[1], *LIU Qing-xia*[1], *LIU Zhi-xiong*[1,3,4*]
(1.College of Physics and Electromechanical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China;
2.College of Biology and Environmental Sciences, Jishou University, Jishou 416000, China;
3.Collaborative Innovation Center for Manganese-Zinc-Vanadium Industrial Technology (The 2011 Plan of Hunan Province), Jishou University, Jishou 416000, China; 4.Hunan Province Key Laboratory of Mineral Cleaner Production and Green Functional Materials, Jishou University, Jishou 416000, China)

**Abstract**: Photocatalyst g-$C_3N_4$ is synthesized by thermal polymerization with urea as raw material, and its photocatalytic properties are investigated. The structure, morphology, surface functional groups, thermal stability and optical properties of the samples are characterized and analyzed by means of XRD, SEM-EDS, FT-IR, TG/DTG and UV-Vis DRS. Furthermore, the effects of factors including synthesis temperature of g-$C_3N_4$, dosage of g-$C_3N_4$, initial concentration of sodium persulfate, initial concentration of ketoprofen, initial pH of solution, degradation time and cycle number of photocatalyst on photocatalytic degradation of ketoprofen are studied. The results show that g-$C_3N_4$ synthesized at 500℃ exhibits lamellar porous nanostructures and has the best photocatalytic property. The degradation rate of ketoprofen with an initial concentration of 2 mg·$L^{-1}$ reaches 96.84% when initial pH of solution is 9, initial concentration of sodium persulfate is 1.2 g·$L^{-1}$, mass concentration of g-$C_3N_4$ is 1.00 g·$L^{-1}$, degradation time is 150 min and the lighting power is 35 W. Even g-$C_3N_4$ photocatalyst has been recycled and continuously used for 5 times, it can still degrade ketoprofen with an initial concentration of 2 mg·$L^{-1}$ to 100 μg·$L^{-1}$, therefore makes the treated water meet the requirements of the company.

**Key words**: g-$C_3N_4$; photocatalytic degradation; sodium persulfate; ketoprofen

医药及个人护理产品、工业化学药品和农药等化学品的广泛使用,对人类健康和水生生态系统构成严重威胁[1-2]。这些化学品被归类为新出现的污染物(EPs),EPs对人类健康造成潜在风险如认知

**收稿日期**:2022-06-13;**修回日期**:2023-04-04
**基金项目**:湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ4507,2020JJ5456);湖南省教育厅科学研究重点资助项目(19A413);矿物清洁生产与绿色功能材料开发湖南省重点实验室开放基金资助项目(KWCL202001);吉首大学研究生校级科研项目(JDY21026)
**作者简介**:刘嘉琪(1998-),女,硕士研究生,研究方向为光催化,1136223085@qq.com;刘志雄(1973-),男,博士,教授,研究方向为光催化,通讯联系人,liuzhxi@sina.com。

障碍、内分泌分裂、癌症和生殖疾病等[3]。此外，EPs 对水生植物和有机生物的毒性很大。然而，EPs 对环境和人类健康的不利影响仍然了解不够[4]。酮洛芬（Ketoprofen，KTP）是一种非甾体类抗炎药（NAIADs），是地表水中被发现的典型 EPs 之一。由于其广泛的使用且具有化学稳定性及不易生物降解性[5-7]，常规污水处理不能实现有效降解，KTP 仍然可通过生活或工业废水排放进入水体环境，对微生物群落与水生植物造成毒害[8-10]。相关研究人员在水库中检测到 KTP 质量浓度为 1 423 ng/L[9]，在工业废水中检测其质量浓度达到 2 950 ng/L[11]。印度的研究人员在工业废水中检测到 KTP 质量浓度为 16 μg/L[12]。KTP 进入水环境后会对斑马鱼的胚胎[13]、水蚤的行为和生理产生影响[14]。目前虽然没有确切的 KTP 的排放标准和监测技术，但 KTP 在水体中的长期积累会对动植物和人体产生的影响不可忽视。

近几十年来，光催化降解被认为是一种环保和有效去除 EPs 的方法，受到人们的广泛关注。其重点是设计和合成高效的光催化剂以实现将 EPs 污染物降解为无害小分子化合物。石墨相氮化碳（g-$C_3N_4$）因具有良好的热稳定性和电子结构、适中的能带间隙（2.7 eV），因此作为光催化剂广泛应用于 EPs 的光催化降解[15]。

某 KTP 医药原料生产厂家的废水中含多种有机物，有机污染负荷高、水量变化大，含有难以生物降解的有机物。废水经化学沉淀-微生物联合工艺处理后，水体的 pH 为 6~9，KTP 质量浓度在 0.50~1.50 mg/L 之间，其工业园区要求废水回收循环利用率在 90%以上，但高质量浓度 KTP 回收水再利用会影响后续生产 KTP 质量，因此该厂要求回用水中的 KTP 质量浓度小于 100 μg/L。因此，课题组与该公司积极合作，通过探索寻找到石墨相氮化碳（g-$C_3N_4$）光催化剂可有效地实现酮洛芬降解，有望实现废水的零排放。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

尿素、盐酸、氢氧化钠、硫酸、乙酸、冰醋酸、过硫酸钠等药品，均为分析纯，国药集团化学试剂有限公司生产。

Rigaku SmartLab SE X 射线衍射仪（XRD），日本理学公司生产；JASCO FT-IR 6000 型红外光谱仪（FT-IR），日本分光株式会社生产；TG/DTA 7300 型热重分析仪（TG-DTA），日本日立生产；自带能谱分析功能的 Zeiss Sigma 300 型场发射扫描电镜（SEM-EDS），德国蔡司生产；2100-S 型 UV/Vis 分光光度仪，日本岛津生产。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 g-$C_3N_4$ 的制备

将充分研磨的 10 g 尿素放入 50 mL 的带盖坩埚中，将其置于马弗炉内煅烧，以 5℃/min 的升温速率升温至 450、500、550℃并保温煅烧 1.5 h，即得 g-$C_3N_4$，冷却至室温后取出，将其研磨成粉末并密封贮存于干燥环境下备用。

#### 1.2.2 g-$C_3N_4$ 光催化性能实验

以该厂废水中实际 KTP 质量浓度为基础，配制系列质量浓度的 KTP 溶液为模拟污染物，将一定质量的 g-$C_3N_4$ 光催化剂投加至 20 mL KTP 溶液中，然后加入适量过硫酸钠（SPS），在 35 W 的卤钨灯光照下进行光催化降解反应，间隔一定时间移取 2 mL 溶液并进行高速离心固液分离，移取上层清液，用紫外-可见分光光度计在其最大吸收波长处测试 KTP 吸光度。回收处理后的光催化剂用高纯水超声洗涤 3 次，于 60℃下真空干燥，然后循环使用进行光催化降解去除 KTP。根据不同光催化降解时间 $t$ 的 KTP 溶液在最大吸收波长处的吸光度，计算降解率：

$$R\% = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中：$R\%$为 KTP 降解率；$C_0$、$C_t$ 分别为 KTP 溶液初始质量浓度和光照射时间 $t$ 时 KTP 溶液质量浓度；$A_0$、$A_t$ 分别为 KTP 溶液初始吸光度和光照射时间 $t$ 时 KTP 溶液吸光度。

### 1.3 结构表征与性能测试

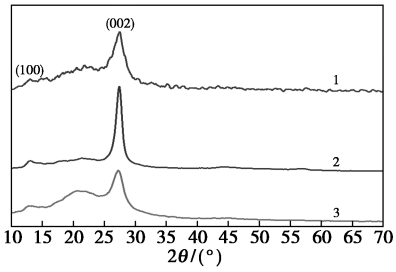
FT-IR 分析：采用溴化钾压片法对 g-$C_3N_4$ 样品进行 FT-IR 测试，波数范围为 500~4 000 $cm^{-1}$。XRD 测定条件：以 Cu Kα 为辐射源，管电压为 40 V，管电流为 40 mA，扫描速度为 2(°)/min，扫描范围为 10~70°。SEM 测试：将样品贴于黑色导电胶上，真空喷金后进行测样，加速电压为 1.0 kV；UV-Vis DRS 测试：利用紫外-可见分光光度计对样品进行测试，扫描波长范围 300~800 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品表征与分析

g-$C_3N_4$ 的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出，所有样品都在 13.1°和 27.2°处有 2 个特征峰，13.1°处弱峰对应于（100）晶面，归因于 g-$C_3N_4$

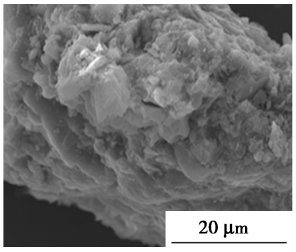
的 3-s-三嗪单元的面内堆积特征峰[16],而 27.2°处的较强峰对应(002)晶面,归因于共轭芳香体系层间堆积特征峰[17],(001)和(002)这 2 个晶面表明 g-$C_3N_4$ 产物是类石墨相结构。特征峰尖锐度可表明样品的结晶程度,越尖锐结晶度越高。因此,煅烧温度对 g-$C_3N_4$ 的结晶度影响较大,以 500℃样品的特征峰最为尖锐,表明其结晶度高。



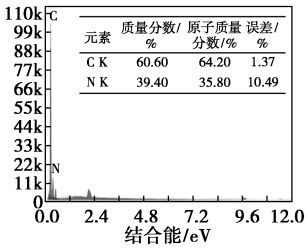

1—450℃;2—500℃;3—550℃

图 1　g-$C_3N_4$ 的 XRD 图谱

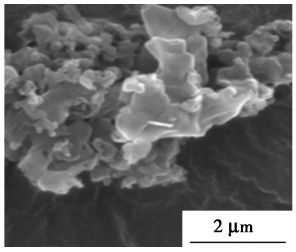
不同温度下合成 g-$C_3N_4$ 的 SEM-EDS 结果如图 2 所示。从图 2 可知,不同温度下合成的 g-$C_3N_4$ 呈层片状,具有孔状结构。450℃合成的 g-$C_3N_4$ 呈大块状结构,层间界面不明显,孔状结构较少;550℃合成的 g-$C_3N_4$ 呈碎片密集堆叠,层状不明显,有小孔状结构,团聚现象严重;500℃合成的 g-$C_3N_4$ 呈清晰的薄层片状,层片上长满“小枝丫”,且具有蔬松的多孔结构,这种结构利于增大比表面积、增加反应位点、提高光催化性能。此外,从图 2 相应的元素能谱图中证实均有 C 和 N 元素的存在,在 450、500、550℃下合成的 g-$C_3N_4$ 表面的 C∶N 的摩尔比分别为64.20∶35.80、43.62∶56.38、71.42∶28.58;其中 500℃下合成样品的 C∶N 的摩尔比最接近理论值(3∶4),表明 500℃为合成 g-$C_3N_4$ 为合适温度,与 XRD 分析结果一致;而 450℃和 550℃下合成样品的 C∶N 的摩尔比与理论值相差较大,表明 450℃和 550℃下还生成其他不同原子比的 $C_xN_y$($x/y \neq 3/4$),结合 XRD 分析结果可知,$C_xN_y$($x/y \neq 3/4$)应



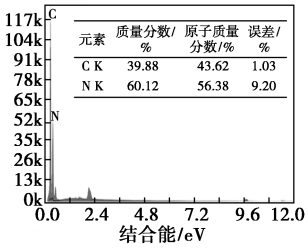

(a)450℃合成 g-$C_3N_4$ 的 SEM 图



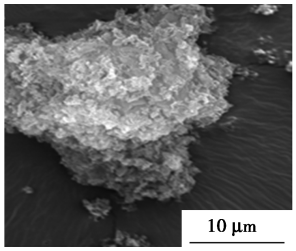

(b)450℃合成 g-$C_3N_4$ 的 EDS 图



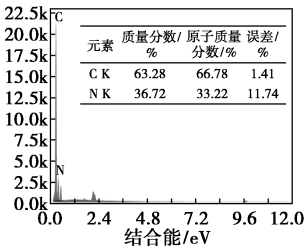

(c)500℃合成 g-$C_3N_4$ 的 SEM 图




(d)500℃合成 g-$C_3N_4$ 的 EDS 图




(e)550℃合成 g-$C_3N_4$ 的 SEM 图




(f)550℃合成 g-$C_3N_4$ 的 EDS 图

图 2　不同温度下合成 g-$C_3N_4$ 的 SEM-EDS 图

为无定形氮化物。因此合成 g-$C_3N_4$ 的最优温度为 500℃。

g-$C_3N_4$ 的 FT-IR 谱图如图 3 所示。由图 3 可知,位于 1 260~1 360 $cm^{-1}$处吸收峰归属于碳氮环上 C—N 伸缩振动特征峰,1 273 $cm^{-1}$和 1 640 $cm^{-1}$分别归属于碳氮杂环中的 C—N 和 C═N 伸缩振动峰[18];810 $cm^{-1}$处的吸收峰对应三嗪环的弯曲振动峰[19],700~810 $cm^{-1}$范围内系列较弱吸收峰对应碳氮环的弯曲振动峰;2 170 $cm^{-1}$处吸收峰归属于未热解的 C═O 伸缩振动峰,3 100~3 400 $cm^{-1}$范围内的宽波段对应未缩合残留 N—H 的伸缩振动峰以及 g-$C_3N_4$ 表面上的水的吸收峰[20],这两处吸峰说明由尿素热缩聚法合成的 g-$C_3N_4$ 并未完全缩聚,与 500℃下合成样品的能谱(EDS-B)分析结果相一致。

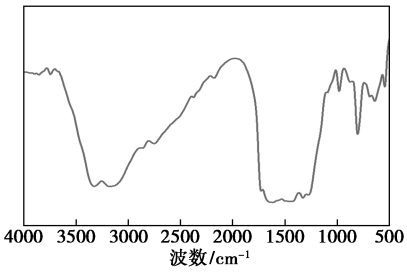
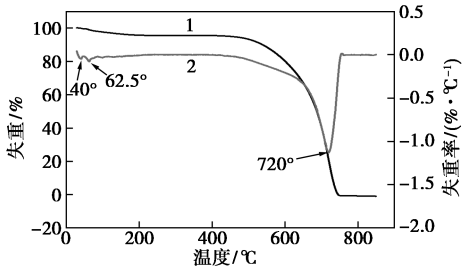



图 3　g-$C_3N_4$ 的红外光谱图

500℃下合成 g-$C_3N_4$ 的 TG-DTG 曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出,在 30~110℃间,TG 曲线表明有少量质量损失,DTG 曲线中在 40、62.5℃分

别出现 2 个弱峰,分别是样品外表面物理吸附水和孔隙内表面物理吸附水的蒸发损失;TG 曲线显示在 500~750℃间 g-$C_3N_4$ 存在 1 个明显的热失重平台,这是 g-$C_3N_4$ 热分解所致。DTG 曲线中在 720℃处存在 1 个明显的峰,说明 g-$C_3N_4$ 的热分解只存在 1 个分解过程,且只遵循 1 种反应机理[21];g-$C_3N_4$ 起始分解温度约为 500℃,到 750℃后失重率达到 100%,表明其完全分解,反应体系无残留,表明其适宜的合成温度为 500℃。




1—TG;2—DTG

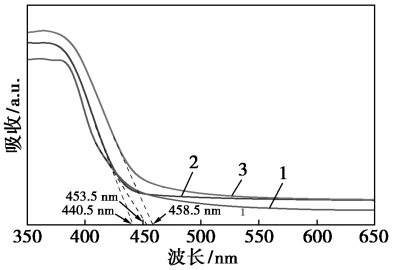
图 4　g-$C_3N_4$ 的 TG/DTG 曲线图

450、500、550℃下合成的 g-$C_3N_4$ 的紫外-可见漫反射光谱如图 5 所示。g-$C_3N_4$ 的禁带宽度计算式为:

$$E_g = 1\ 240\lambda_g^{-1} \tag{2}$$

式中:$E_g$ 为禁带宽度,eV;$\lambda_g$ 为 DRS 光谱中的波长。

不同聚合温度对材料的禁带宽隙有着重要影响,在 450、500℃和 550℃下聚合的 g-$C_3N_4$ 的禁带宽度的吸收波长分别为 453.5、458.5 nm 和 440.5 nm,相应的禁带宽隙分别为 2.73、2.70 eV 和 2.81 eV。其中 500℃合成的 g-$C_3N_4$ 禁带宽度最小,与理论值一致[22],相对容易产生电子-空穴对,有利于提高催化剂的光催化性能。




1—g-$C_3N_4$ 450;2—g-$C_3N_4$ 500℃;3—g-$C_3N_4$ 550℃

图 5　g-$C_3N_4$ 的 UV-Vis DRS 谱图

## 2.2　g-$C_3N_4$ 光催化降解 KTP 性能分析

### 2.2.1　g-$C_3N_4$ 合成温度对光催化降解 KTP 的影响

在光照 35 W、g-$C_3N_4$ 质量浓度为 1.00 g/L、SPS 质量浓度为 1.20 g/L、KTP 初始质量浓度为 4.00 mg/L、降解时间 4 h 和溶液初始 pH 为 6 的条件下,研究了 g-$C_3N_4$ 合成温度对光催化降解 KTP 的影响,结果如表 1 所示。

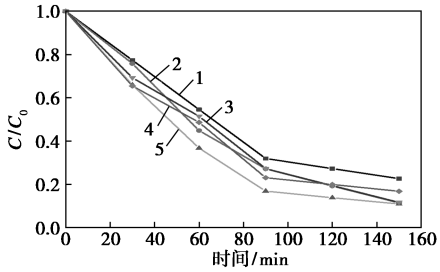
**表 1　g-$C_3N_4$ 合成温度对 KTP 降解的影响**

| 合成温度/℃ | 450 | 500 | 550 |
|---|---|---|---|
| KTP 降解率/% | 75.35 | 89.01 | 81.91 |

从表 1 中可以看出,随着 g-$C_3N_4$ 合成温度的增大,g-$C_3N_4$ 光催化降解 KTP 的能力呈现先增后降的规律。在 g-$C_3N_4$ 合成温度为 500℃时,KTP 的降解率最大,为 89.01%。原因是 500℃合成的 g-$C_3N_4$ 具有多孔的薄层结构[见图 2(c)],这种结构利于增加反应位点,提高光催化性能。

### 2.2.2　g-$C_3N_4$ 用量和反应时间对光催化降解 KTP 的影响

在光照 35 W、SPS 质量浓度为 1.2 g/L、酮洛芬初始质量浓度为 4 mg/L 和不改变溶液初始 pH 的条件下,考察了 g-$C_3N_4$ 质量浓度和光催化时间对光催化降解 KTP 的影响,结果如图 6 所示。




1—g-$C_3N_4$ 0.60 g/L;2—g-$C_3N_4$ 0.80 g/L;3—g-$C_3N_4$ 1.00 g/L;4—g-$C_3N_4$ 1.20 g/L;5—g-$C_3N_4$ 1.40 g/L

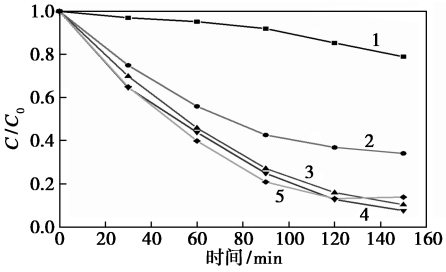
图 6　g-$C_3N_4$ 质量浓度和反应时间对降解 KTP 的影响

在相同催化剂质量浓度条件下,随着光催化时间的增长,KTP 的降解率相应地增大,当光催化时间到达 150 min 后,KTP 的降解率几乎不变,这是由于 SPS 消耗殆尽。KTP 的降解率随 g-$C_3N_4$ 质量浓度的变化呈现先增大而后降低的变化规律。g-$C_3N_4$ 质量浓度增大时,增大了 KTP 与 g-$C_3N_4$ 的接触机会,相当于增大了反应位点,从而 KTP 降解率增大;当 g-$C_3N_4$ 质量浓度达到 1.0 g/L 时,KTP 降解率达到最大,为 89.00%,继续增大 g-$C_3N_4$ 质量浓度,KTP 的降解率反而降低,其原因是随着 g-$C_3N_4$ 的质量浓度的增加过度,会发生“光屏蔽效应”[23],导致光催化效率降低。因此 g-$C_3N_4$ 的最佳

质量浓度为 1.00 g/L。

2.2.3　SPS 初始质量浓度对 KTP 降解的影响

在光照 35 W、酮洛芬初始质量浓度为 4 mg/L、溶液初始 pH 为 6 和 g-$C_3N_4$ 质量浓度为 1.00 g/L 时,SPS 初始质量浓度对 KTP 降解的影响如图 7 所示。




1—SPS 0.00 g/L;2—SPS 0.80 g/L;3—SPS 1.20 g/L;
4—SPS 1.60 g/L;5—SPS 2.00 g/L

图 7　SPS 初始质量浓度对 KTP 降解的影响

从图 7 可知,在光催化 120 min 以内时,KTP 的降解率随 SPS 初始质量浓度的增大而增大;当光催化时间超过 120 min 后,KTP 的降解率随 SPS 初始质量浓度的增大呈现先增大而后稍降低的规律。

不添加 SPS 时,g-$C_3N_4$ 对 KTP 也表现出较低的光催化活性,在 150 min 时 KTP 降解率仅为 12.08%,其原因是光照($hv$)作用在 g-$C_3N_4$ 上,价带电子激发至导带,产生空穴($h^+$)-电子($e^-$)[式(3)],空穴与有机污染物吸收电子结合,达到降解有机污染物[24],但是多数电子与空穴易发生复合而淬灭。因此不添加 SPS 也会有少量 KTP 发生降解。

$$g-C_3N_4 + hv \longrightarrow g-C_3N_4(h^+) + g-C_3N_4(e^-) \quad (3)$$

添加 SPS 后,当 SPS 质量浓度从 0 g/L 增大到 1.6 g/L 时,KTP 的降解率一直增大;当 SPS 质量浓度为 1.2 g/L 和 1.6 g/L 时,150 min 的 KTP 最终降解率分别为 90.00%和 92.25%;继续增大 SPS 质量浓度,最终 KTP 降解率还稍有降低。原因是低质量浓度 SPS 时,g-$C_3N_4$ 在 SPS 活化及光照共同协同下会产生更多的空穴-电子对,同时 SPS 在溶液中电离产生 $S_2O_8^{2-}$ 与 g-$C_3N_4$ 导带上的电子结合产生 $SO_4^-\cdot$[式(4)],可氧化降解 KTP;$SO_4^-\cdot$与 $H_2O$ 反应进一步生成具有氧化性的·OH 降解 KTP[式(5)];溶液中溶解的氧可与导带电子结合,生成超氧自由基[式(6)]氧化降解 KTP。

$$S_2O_8^{2-} + e^- \longrightarrow SO_4^-\cdot \quad (4)$$

$$SO_4^-\cdot + H_2O \longrightarrow \cdot OH + SO_4^{2-} + H^+ \quad (5)$$

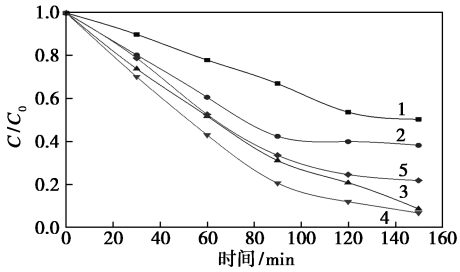
$$O_2 + e^- \longrightarrow O^{2-} \quad (6)$$

从式(4)~式(6)可知,SPS 能捕获导带电子,减少空穴与电子复合淬灭的机会,同时引发产生具有氧化能力的·OH 和 $O^{2-}$。因此 SPS 质量浓度增大,相应地,KTP 降解率也随着增大。高质量浓度 SPS 反应过程生成大量的 $H^+$[式(7)][25],酸度影响 KTP 的存在形式及抑制·OH 的生成,导致 KTP 降解率稍有下降。因此,从消耗试剂成本出发,后续实验的过硫酸钠质量浓度选择 1.20 g/L。

$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 4H^+ + O_2 \quad (7)$$

2.2.4　KTP 溶液初始 pH 对 KTP 降解的影响

在光照 35 W、KTP 初始质量浓度为 4 mg/L、SPS 质量浓度为 1.20 g/L 和 g-$C_3N_4$ 质量浓度为 1.00 g/L 条件下,KTP 溶液初始 pH 对 KTP 降解率的影响如图 8 所示。




1—pH=3;2—pH=5;3—pH=7;4—pH=9;5—pH=11

图 8　KTP 溶液初始 pH 对 KTP 降解的影响

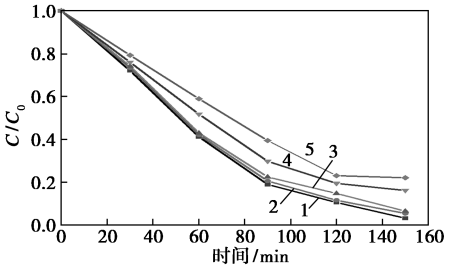
从图 8 可知,KTP 降解率随溶液初始 pH 的增大呈现先增大后降低的规律。pH 从 3 增大 9 时,KTP 降解率逐渐增加,pH 在 7~9 间,KTP 降解率均大于 90.00%以上,在 pH 为 9 时达到最大,为 93.54%;随着 pH 的继续增大,KTP 降解率降低。强酸环境中 KTP 降解受到抑制,这是由于强酸环境中氢离子($H^+$)大量存在,抑制·OH 的生成[式(5)],导致 KTP 降解率降低;强碱环境下,$SO_4^-\cdot$诱导生成·OH[式(8)],两者自由基互相消耗[式(9)],消耗溶液内自由基数量,抑制反应进行,同时 KTP 以阴离子形式存在,g-$C_3N_4$ 表面负电荷相同,静电斥力使 KTP 不易到达 g-$C_3N_4$ 表面,也可导致光催化降解效果下降。

$$SO_4^-\cdot + H_2O \longrightarrow \cdot OH + SO_4^{2-} + H^+ \quad (8)$$

$$SO_4^-\cdot + \cdot OH \longrightarrow HSO_4^- + 1/2O_2 \quad (9)$$

2.2.5　KTP 溶液初始质量浓度对 KTP 降解的影响

在光照 35 W、SPS 质量浓度为 1.20 g/L、g-$C_3N_4$ 质量浓度为 1.00 g/L 和 pH 为 9 条件下,KTP 初始质量浓度对光催化降解的影响如图 9 所示。




1—KTP2.00;2—KTP3.00;3—KTP4.00;
4—KTP5.00;5—KTP6.00

图9 KTP初始质量浓度对降解KTP的影响

从图9可知,KTP初始质量浓度介于2~6 mg/L时,KTP初始质量浓度与KTP降解率呈负相关关系。这是因为在g-$C_3N_4$加入量固定时,体系中的吸附位点及光催化活性位点数量恒定,光催化材料对溶液中KTP的吸附能力和光催化降解能力均有限。此外,随着光催化过程的进行,KTP降解过程生成的中间产物也会与KTP分子竞争催化剂表面的吸附及光催化活性位点[26],阻碍光催化活性物种的形成,因而随着KTP初始质量浓度的增大其降解率降低。虽然随着KTP初始质量浓度增大其降解率降低,但在KTP初始质量浓度低于4 mg/L时,KTP的降解率均大于93.54%;当KTP初始质量浓度为2 mg/L时,其降解率达到96.84%,处理后水体中的KTP质量浓度为63.20 μg/L,完全达到水体回用要求。

### 2.3 光催化剂的光降解循环研究

在光照35 W、SPS质量浓度为1.20 g/L、g-$C_3N_4$质量浓度为1.00 g/L、KTP初始质量浓度为2 mg/L、光催化降解时间为150 min和pH为9条件下,光催化剂g-$C_3N_4$循环使用次数对光催化性能的影响如表2所示。

**表2 循环次数对KTP降解的影响**

| 循环次数/次 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| KTP降解率/% | 96.84 | 96.25 | 95.87 | 95.48 | 95.05 | 93.47 | 89.16 |

从表2可知,g-$C_3N_4$循环使用4次,KTP降解率为95.05%,处理后水体中的KTP质量浓度为99 μg/L(小于100 μg/L),达到用水要求;g-$C_3N_4$循环到5次,其对KTP光催化降解率为93.47%,说明g-$C_3N_4$循环使用过程中具有较好的稳定性。循环使用超5次后,g-$C_3N_4$的光催化性能较快下降。因此处理KTP废水的g-$C_3N_4$适宜的循环使用次数为5次。

## 3 结论

(1)以尿素为原料,采用热聚合法合成了光催化剂g-$C_3N_4$,通过XRD、SEM-EDS、FT-IR、TG/DTG、UV-Vis DRS等方法对材料的形貌、结构进行表征。结果表明,g-$C_3N_4$为多孔片状纳米材料。

(2)通过考察合成温度对形貌及带隙能量及合成g-$C_3N_4$的温度对KTP光催化降解的影响,结果表明500℃合成的g-$C_3N_4$具有最优的光催化性能。

(3)在光照35 W、pH为9、SPS质量浓度为1.20 g/L、g-$C_3N_4$质量浓度为1.00 g/L、降解时间为150 min时,初始质量浓度为2 mg/L的KTP的降解率为96.84%。催化剂经回收重复使用6次后,KTP降解率为89.16%,表明g-$C_3N_4$循环使用过程具有良好的稳定性。

(4)催化剂经回收连续使用5次,可将初始质量浓度为2 mg/L的KTP溶液光催化降解至100 μg/L,满足回用水要求,为有效去除废水中KTP提供了一条简便和绿色方法。

## 参考文献

[1] Wang L,Xi F,Zhang Z,*et al*.Recycling of photovoltaic silicon waste for high-performance porous silicon/silver/carbon/graphite anode[J].Waste Management,2021,132:56-63.

[2] Akbarzadeh R,Fung C S L,Rather R A,*et al*.One-pot hydrothermal synthesis of g-$C_3N_4$/Ag/AgCl/$BiVO_4$ micro-flower composite for the visible light degradation of ibuprofen[J].Chemical Engineering Journal,2018,341:248-261.

[3] Rivera-Utrilla J,Sánchez-Polo M,Ferro-García M Á,*et al*.Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water.A review[J].Chemosphere,2013,93(7):1268-1287.

[4] Richardson B J,Lam P K S,Martin M.Emerging chemicals of concern:Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia,with particular reference to Southern China[J].Marine Pollution Bulletin,2005,50(9):913-920.

[5] Gaskell H,Derry S,Wiffen P J,*et al*.Single dose oral ketoprofen or dexketoprofen for acute postoperative pain in adults[J].Cochrane Pain,Palliative and Supportive Care Group.Cochrane Database of Systematic Reviews,2017,2019(5):1-103.

[6] Latosinski G S,Amzalak M J,Pantoja J C F.Efficacy of ketoprofen for treatment of spontaneous,culture-negative,mild cases of clinical mastitis:A randomized,controlled superiority trial[J].Journal of Dairy Science,2020,103(3):2624-2635.

[7] Silva N F,Netto M S,Silva L F O,*et al*.Composite carbon materials from winery composted waste for the treatment of effluents contaminated with ketoprofen and 2-nitrophenol[J].Journal of Environmental Chemical Engineering,2021,9(4):105421.

[8] Gómez-Oliván L M, Neri-Cruz N, Galar-Martínez M, *et al*. Binary mixtures of diclofenac with paracetamol, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid and these pharmaceuticals in isolated form induce oxidative stress on Hyalella azteca[J].Environmental Monitoring and Assessment,2014,186(11):7259-7271.

[9] Marsik P,Rezek J,ŽidkováM,*et al*.Non-steroidal anti-inflammatory drugs in the watercourses of Elbe basin in Czech Republic[J]. Chemosphere,2017,171:97-105.

[10] Djouadi L, Khalaf H, Boukhatem H, *et al*. Degradation of aqueous ketoprofen by heterogeneous photocatalysis using $Bi_2S_3/TiO_2$-Montmorillonite nanocomposites under simulated solar irradiation [J].Applied Clay Science,2018,166:27-37.

[11] Camacho-Muñoz D,Martín J,Santos J L,*et al*.Concentration evolution of pharmaceutically active compounds in raw urban and industrial wastewater[J].Chemosphere,2014,111:70-79.

[12] Singh K P,Rai P,Singh A K,*et al*.Occurrence of pharmaceuticals in urban wastewater of north Indian cities and risk assessment[J]. Environmental Monitoring and Assessment,2014,186(10):6663-6682.

[13] Praskova E, Voslarova E, Siroka Z, *et al*. Comparison of acute toxicity of ketoprofen to juvenile and embryonic stages of Danio rerio[J].Neuro Endocrinology Letters,2011,32(S1):117-120.

[14] Bownik A,Jasieczek M,Kosztowny E.Ketoprofen affects swimming behavior and impairs physiological endpoints of Daphnia magna [J].Science of The Total Environment,2020,725:138312.

[15] Liu X, Ma R, Zhuang L, *et al*. Recent developments of doped g-$C_3N_4$ photocatalysts for the degradation of organic pollutants[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology,2021, 51(8):751-790.

[16] Zhang R, Wang Y, Zhang Z, *et al*. Highly sensitive acetone gas sensor based on g-$C_3N_4$ decorated $MgFe_2O_4$ porous microspheres composites[J].Sensors,2018,18(7):2211.

[17] Wang W,Yu J C,Shen Z,*et al*.g-$C_3N_4$ quantum dots:direct synthesis,upconversion properties and photocatalytic application[J]. Chem Commun,2014,50(70):10148-10150.

[18] Liu B,Wu Y,Han X,*et al*.Facile synthesis of g-$C_3N_4$/amine-functionalized MIL-101(Fe) composites with efficient photocatalytic activities under visible light irradiation[J].Journal of Materials Science:Materials in Electronics,2018,29(20):17591-17601.

[19] 徐泽忠,邹慧,曹显志,等.$SiO_2$/g-$C_3N_4$ 复合粉体制备及其光催化性能[J].硅酸盐通报,2021,40(8):2748-2754.

[20] 王晓雪,高建平,赵瑞茹,等.g-$C_3N_4$ 纳米管的制备及其光催化降解性能[J].无机化学学报,2018,34(6):1059-1064.

[21] 杭祖圣,谈玲华,黄玉安,等.非等温热重法研究 g-$C_3N_4$ 热分解动力学[J].功能材料,2011,42(2):329-332.

[22] Liu G, Zhang Z, Lv M, *et al*. Photodegradation performance and transformation mechanisms of sulfamethoxazole by porous g-$C_3N_4$ modified with ammonia bicarbonate[J].Separation and Purification Technology,2020,235:116172.

[23] 曹雯.g-$C_3N_4$/MIL-68(In)-$NH_2$ 的制备及对布洛芬的光催化降解性能研究[D].广州:华南理工大学,2020.

[24] 张海潇.g-$C_3N_4$/g-$C_3N_4$($h^+$)暗活化过硫酸盐降解亚甲基蓝试验研究[D].天津:河北工业大学,2020.

[25] 刘志雄,尹周澜,胡慧萍,等.低品位氧化铜矿氨-硫酸铵体系过硫酸铵氧化浸出[J].中国有色金属学报,2012,22(5):1488-1496.

[26] Martínez C,Vilariño S,Fernández M I,*et al*.Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution[J].Applied Catalysis B:Environmental,2013,142-143:633-646.■

(上接第 192 页)

[4] Purushothaman R K P,van Haveren J,Melian-cabrera I,*et al*.Base-free,one-pot chemocatalytic conversion of glycerol to methyl lactate using supported gold catalysts[J]. ChemSusChem, 2014, 7(4): 1140-1147.

[5] Lu T,Fu X,Zhou L,*et al*.Promotion effect of Sn on Au/Sn-USY catalysts for one-pot conversion of glycerol to methyl lactate[J]. ACS Catal,2017,7(10):7274-7284.

[6] Yang X, Wu L, Wagn Z, *et al*. Conversion of dihydroxyacetone to methyl lactate catalyzed by highly active hierarchical Sn-USY at room temperature[J].Catal Sci Technol,2016,6(6):1757-1763.

[7] Tang Z, Fiorilli S L, Heeeres, *et al*. Multifunctional heterogeneous catalysts for the selective conversion of glycerol into methyl lactate [J].ACS Sustain Chem Eng,2018,6(8):10923-10933.

[8] Tang Z,Boer D G,Syariati A,*et al*.Base-free conversion of glycerol to methyl lactate using a multifunctional catalytic system consisting of Au-Pd nanoparticles on carbon nanotubes and Sn-MCM-41-XS [J].Green Chem,2019,21(15):4115-4126.

[9] Zhou L,Xu Y,Yang X,*et al*.Utilization of biodiesel byproduct glycerol:Production of methyl lactate over Au/CuO and Sn-Beta binary catalyst under mild reaction conditions[J].Energy Conv Manag, 2019,196:277-285.

[10] Duan Y,Luo Q Q,Nie R F,*et al*.Catalytic conversion of glycerol to methyl lactate over Au-CuO/Sn-Beta:The roles of Sn-Beta[J].Catalysts,2022,12:104.

[11] Pighin E,Diez V K,Di Cosimo J I.Synthesis of ethyl lactate from triose sugars on Sn/$Al_2O_3$ catalysts[J].Appl Catal A,2016,517: 151-160.

[12] Pighin E,Diez V K,Di Cosimo J I.Kinetic study of the ethyl lactate synthesis from triose sugars on Sn/$Al_2O_3$ catalysts [J]. Catal Today,2017,289:29-37.

[13] Zhu Z,Xu H,Jiagn J,*et al*.Sn-Beta zeolite hydrothermally synthesized via interzeolite transformation as efficient Lewis acid catalyst [J].J Catal,2017,352:1-12.

[14] Walgode P M, Faria R P V, Rodrigues A E. A review of aerobic glycerol oxidation processes using heterogeneous catalysts: A sustainable pathway for the production of dihydroxyacetone[J].Catal Rev Sci Eng,2021,63(3):422-511.■