

Co/g-C₃N₄ 复合催化剂活化过一硫酸盐 高效去除环丙沙星的性能研究

段毅, 邹焯, 周书葵*

(南华大学土木工程学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要:以三聚氰胺、三聚氰酸和硝酸钴为原料,采用高温煅烧法制备出复合型催化剂(Co/g-C₃N₄),用其活化过一硫酸盐(PMS)降解环丙沙星(CIP)。考察了各因素对 Co/g-C₃N₄ 活化 PMS 去除 CIP 的影响。结果表明,Co/g-C₃N₄ 质量浓度为 0.5 g/L、PMS 浓度为 2 mmol/L、溶液初始 pH 为 7、CIP 初始质量浓度为 5 mg/L、温度为 30℃ 时,CIP 在 45 min 内的去除率可达 99.5%;催化剂在 5 次循环利用后对 CIP 的去除率仍有 83.3%,表明 Co/g-C₃N₄ 的可重复利用性和稳定性良好。自由基淬灭试验表明,Co/g-C₃N₄ 活化 PMS 去除 CIP 的机制包括自由基途径(SO₄·⁻、·OH)和非自由基途径(¹O₂、O₂·⁻),其中主要活性物质为 ¹O₂,其次为 SO₄·⁻。

关键词:钴;g-C₃N₄;过一硫酸盐;去除;抗生素

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)12-0142-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.12.027

Performance of Co/g-C₃N₄ composite catalyst activated peroxymonosulfate in removing ciprofloxacin

DUAN Yi, ZOU Ye, ZHOU Shu-kui*

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

Abstract:Co/g-C₃N₄, a composite catalyst, is prepared from melamine, cyanuric acid and cobalt nitrate through high temperature calcination method, and is used to activate peroxymonosulfate (PMS) to degrade ciprofloxacin. The effects of each influencing factor on the removal of ciprofloxacin by Co/g-C₃N₄ activated PMS are investigated. It is shown that the removal rate of ciprofloxacin can reach 99.5% in 45 min when the concentration of Co/g-C₃N₄ added is 0.5 g·L⁻¹, the dosage of PMS is 2 mmol·L⁻¹, the initial pH of solution is 7, the initial concentration of ciprofloxacin is 5 mg·L⁻¹, and T=30℃. The removal rate of ciprofloxacin reaches still 83.3% after the catalyst has been reused for five cycles, indicating that the catalyst has a good reuse performance and stability. It is verified through free radical quenching assay that the mechanism in removing ciprofloxacin by Co/g-C₃N₄ activated PMS includes free radical pathway (SO₄·⁻, ·OH) and non-free radical pathway (¹O₂, O₂·⁻), in which ¹O₂ is the main active substance, followed by SO₄·⁻.

Key words:cobalt; g-C₃N₄; peroxymonosulfate; remove; antibiotics

喹诺酮类抗生素(Fluoroquinolones, FQs)是一种常见的抗生素药物,广泛应用于人类和动物的疾病治疗^[1]。环丙沙星(Ciprofloxacin, CIP)是其中一种常用的 FQs,由于其杀菌能力强且副作用小被广泛使用,然而,由于其难生物降解且持久性强等特点,在常规污水处理厂中难以被彻底处理^[2-3],直接排放到天然水体中,能够诱导耐药菌株产生,使水生动植物畸变,还会干扰人体的各项机能,对人体和生态环境均产生巨大威胁^[4-6]。因此,迫切需要一种高效经济的方法去除水环境中的 CIP。

近年来,基于硫酸盐自由基的高级氧化法(SR-AOPs)因其氧化能力强、选择性高、能够快速高效地实现有机污染物的降解而得到越来越多的关注^[7-8]。过一硫酸盐(PMS)具有价格便宜、pH 适用

范围广、半衰期长等特点^[8]。使用过渡金属和过渡金属氧化物活化 PMS^[9-10],产生的 SO₄·⁻、·OH、¹O₂ 与抗生素之间发生电子转移或加成反应实现抗生素污染物的高效降解^[11-12]。目前已有大量研究显示 Co²⁺ 是活化 PMS 的最佳过渡金属活化剂^[13]。

将金属氧化物负载于大比表面积、良好化学稳定性的载体上合成负载型金属氧化物,能大大增强催化剂的可回收性和降低金属浸出率^[14]。石墨相氮化碳(g-C₃N₄)是一种稳定的氮化碳同素异形体,可通过加热尿素、硫脲和氰胺类等含氮量丰富的材料制取^[15]。g-C₃N₄ 具有 3-s-三嗪孔状结构,孔中的氮原子可以很好地和金属结合,使金属被锚定在 g-C₃N₄ 的空穴中^[8]。Zhang 等^[7]将 Co²⁺ 负载在 g-C₃N₄ 上对诺氟沙星的降解具有较好的效果。Chang

收稿日期:2023-03-01;修回日期:2023-10-09

基金项目:湖南省自然科学基金项目(2023JJ40543);湖南省教育厅科学研究项目(21C0273);湖南省创新平台开放基金项目(17K078)

作者简介:段毅(1987),男,博士,工程师,研究方向为水质净化与水污染控制等,duanyi1987@163.com;周书葵(1965),男,硕士,教授,硕士生导师,研究方向为水处理理论与技术等,通讯联系人,zhoushukui@usc.edu.cn。

等^[16]将 Fe²⁺、Co²⁺ 负载在 g-C₃N₄ 上对于磺胺甲噁唑的降解具有较好的效果。目前关于 Co/g-C₃N₄ 活化 PMS 降解 CIP 的研究还鲜有报道。

笔者采用高温煅烧法合成了一种新型的 Co/g-C₃N₄ 材料,以 PMS 为氧化剂、CIP 为目标污染物,分析 Co/g-C₃N₄ 活化 PMS 降解 CIP 的特性。对材料的表面形貌和晶型变化进行了研究,并考察了 Co/g-C₃N₄ 投加量、PMS 投加量、初始 pH、初始 CIP 浓度、温度、Co/g-C₃N₄ 的重复使用性等参数对 CIP 去除的影响。探讨了 Co/g-C₃N₄ 活化 PMS 降解 CIP 的机理。

1 实验材料与实验方法

1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸钴 [Co(NO₃)₂·6H₂O]、三聚氰胺(MA)、三聚氰酸(CA)、环丙沙星(CIP)、NaCl、NaNO₃、NaHCO₃、NaH₂PO₄、腐殖酸(HA),上海麦克林生化科技有限公司生产;过硫酸氢钾(PMS),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)、糠醇(FFA)、1,4-对苯醌(BQ),国药化学试剂有限公司生产。所有试剂均为分析纯,实验用水为去超纯水。

仪器:水浴锅,析牛科技生产;GC-ZH45 型真空干燥箱,普瑞设备有限公司生产;Z3HK 型台式低速冷冻离心机,德国 HEREM 公司生产;UV2400 型可见光分度计,舜宇恒平生产;Nicolet-i S10 型傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞公司生产;Quanta F20 型扫描电子显微镜,德国卡尔蔡司公司生产;Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪,赛默飞世科技公司生产。

1.2 Co/g-C₃N₄ 催化剂的制备

将 3.78 g MA 与 0.093 g 硝酸钴溶解于 30 mL 超纯水中,记为溶液 A;将 3.678 g CA 溶解于 150 mL 超纯水中,记为溶液 B。溶液 A 与 B 分别在常温下磁力搅拌 5 min 后,随即将溶液 A 加入溶液 B 中得到混合溶液 C,并将混合溶液 C 在常温下磁力搅拌 10 min 后用一定浓度的 NaOH 调节溶液 pH 至 9;再将调节 pH 后的溶液置于水浴锅中,在 90℃ 下磁力搅拌 4 h,冷却至室温后,离心分离得到白色粉末(4 000 r/min, 5 min),并用去离子水洗涤 2 次,甲醇洗涤 1 次后,在 60℃ 真空干燥箱中过夜;最后将干燥后的白色粉末置于马弗炉中以 5℃/min 的升温速率升温至 600℃,加热 4 h,冷却至室温得到暗黄色粉末。

1.3 实验方法

CIP 催化降解实验:将 50 mL 的质量浓度为 5 mg/L 的 CIP 模拟废水(环丙沙星溶于超纯水中)置于 100 mL 的烧杯中,用 0.01 mol/L HCl 或 0.01 mol/L NaOH 调节溶 pH 后,加入 0.5 g/L 的催化剂超声 1 min 后加入 2 mol/L PMS,每间隔一定时间取样 2 mL,用 0.22 μm 的过滤器将水溶液和固体催化剂分离,随后立即取 1.5 mL 样品溶液加入 1.5 mL 甲醇(MeOH)中,以抑制可能的自由基反应。最后用 UV2400 型可见光分度计在 292 nm 处测定降解后剩余 CIP 浓度,并计算催化剂对 CIP 的去除率:

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

式中:η 为 Co/g-C₃N₄ 活化 PMS 对 CIP 的去除率,%;C_t 为反应 t min 后 CIP 的质量浓度,mg/L;C₀ 为反应前 CIP 的质量浓度,mg/L。

1.4 分析方法

催化剂(Co/g-C₃N₄) 反应前后表征:利用 X 射线粉末衍射仪(XRD, D8 Advance)对 Co/g-C₃N₄ 的晶体结构进行分析;利用 Nicolet-i S10 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 美国赛默飞公司生产)对 Co/g-C₃N₄ 表面官能团进行分析;利用 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 赛默飞世科技公司生产)对 Co/g-C₃N₄ 表面化学结构及成分进行分析;利用 Quanta F2 型扫描电子显微镜(TEM, 德国卡尔蔡司公司生产)对 Co/g-C₃N₄ 的微观结构进行分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征分析

2.1.1 TEM 分析

Co/g-C₃N₄ 的透射电镜图如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,Co/g-C₃N₄ 材料具有 g-C₃N₄ 的片层状结构,说明钴元素掺杂没有改变其基本形貌。但从图 1(b)中可以看出,Co/g-C₃N₄ 材料具有更小的片层状结构,且基体中显示了 Co/g-C₃N₄ 中的元素分布,说明该试验方法可以将钴元素均匀负载在 g-C₃N₄ 上。

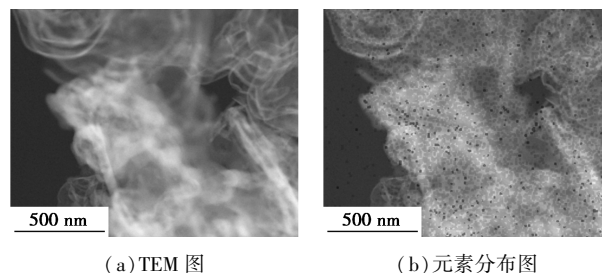
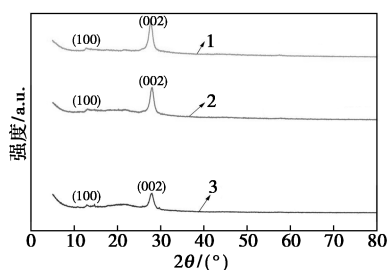


图 1 TEM 图及其元素分布图

2.1.2 XRD 分析

利用 XRD 分析 $g-C_3N_4$ 和 $Co/g-C_3N_4$ 的晶体结构,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, $g-C_3N_4$ 和 $Co/g-C_3N_4$ 都出现 2 个特征衍射峰,在 $2\theta=13.1^\circ$ 处峰的强度较弱,为 3-s-三嗪结构单元的面内有序排列,对应于(100)晶面,在 $2\theta=27.4^\circ$ 处峰的强度较强,对应于(002)晶面^[17]。在 $Co/g-C_3N_4$ 的 XRD 峰上并没有发现其他较明显的特征峰,这是因为在 Co 元素低负载量下,Co 原子簇嵌入到 $g-C_3N_4$ 的平面空内,并和 N 原子形成配位,XRD 技术无法准确探测。此外, $Co/g-C_3N_4$ 反应前后对应的 XRD 图谱变化不大,说明 $Co/g-C_3N_4$ 活化 PMS 降解 CIP 后其基本结构没有发生变化。

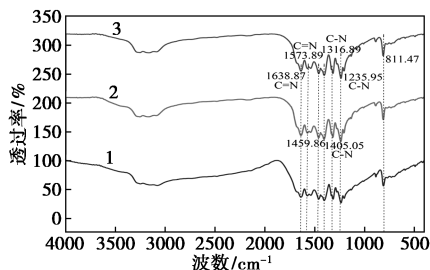


1— $g-C_3N_4$; 2—0.25% $Co/g-C_3N_4$ 反应前;
3—0.25% $Co/g-C_3N_4$ 反应后

图 2 $g-C_3N_4$ 和 $Co/g-C_3N_4$ 催化剂
反应前后 XRD 图谱

2.1.3 FT-IR 分析

为分析 $g-C_3N_4$ 和 $Co/g-C_3N_4$ 反应前后的官能团变化,对 $g-C_3N_4$ 和 $Co/g-C_3N_4$ 进行 FT-IR 表征,结果如图 3 所示。由图 3 可知, $g-C_3N_4$ 和 $Co/g-C_3N_4$ 官能团的出峰位置基本一致,1 240~1 640 cm^{-1} 强且宽的吸收带为 $g-C_3N_4$ 的芳香型碳氮杂环的结构特征峰。其中,1 575 cm^{-1} 和 1 640 cm^{-1} 处的吸收峰为 $C=N$ 的伸缩振动^[18]。1 240、1 320、1 410 cm^{-1} 处的吸收峰为芳环中 $C-N$ 的伸缩振动^[19]。811 cm^{-1} 处



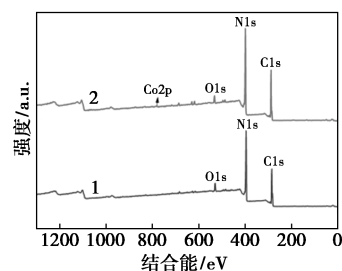
1— $g-C_3N_4$; 2—0.25% $Co/g-C_3N_4$ 反应前;
3—0.25% $Co/g-C_3N_4$ 反应后

图 3 不同催化剂的 FT-IR 图

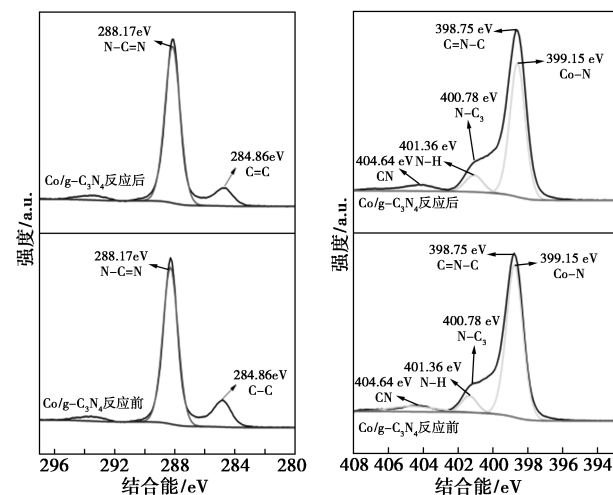
为庚嗪环结构单元的面外弯曲振动模式^[20-21]。 $Co/g-C_3N_4$ 反应前后的 FT-IR 谱图的峰型几乎没有变化,说明 $Co/g-C_3N_4$ 活化 PMS 降解 CIP 后基本结构几乎没有变化。

2.1.4 XPS 分析

$Co/g-C_3N_4$ 反应前后的 XPS 表征结果如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出, $Co/g-C_3N_4$ 在结合能

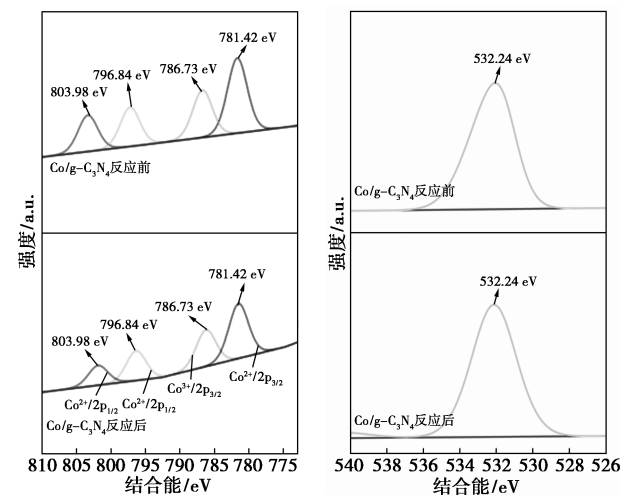


1— $g-C_3N_4$; 2— $Co/g-C_3N_4$ 反应前
(a) $Co/g-C_3N_4$ 的 XPS 全图谱



(b) $Co/g-C_3N_4$ 反应前后的
C1s 谱图

(c) $Co/g-C_3N_4$ 反应前后的
N1s 谱图



(d) $Co/g-C_3N_4$ 反应前后的
Co2p 谱图

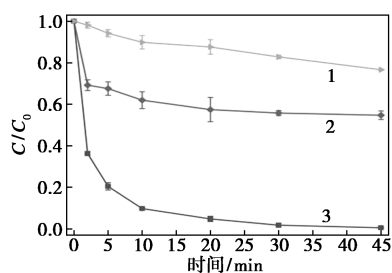
(e) $Co/g-C_3N_4$ 反应前后的
O1s 谱图

图 4 $Co/g-C_3N_4$ 反应前后的 XPS 谱图

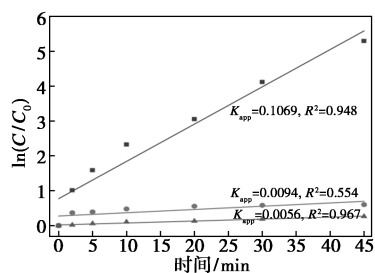
为 288.29 (C1s)、399.8 (N1s)、532.28 (O1s)、780.91 eV (Co2p) 处出现 4 个峰,说明了 Co/g-C₃N₄ 催化剂中含有 C、N、O、Co 4 个元素。从图 4(b) 中可以看出,位于 288.17 eV 和 284.86 eV 的 C1s 峰分别对应于 N—C=N 和 C=C^[10,22]。从图 4(c) 中可以看出,g-C₃N₄ 位于 398.75 eV 处的主峰为三嗪环中的 C=N—C 中的 sp² 氮,400.78 eV 和 401.36 eV 处的 2 个峰分别对应于 N—C₃ 和 N—H 中的氮^[23-24]。404.64 eV 处较弱的峰为氨基基团或 CN 杂环^[22]位于 399.15 eV 处的峰归属于 Co—N^[25],且在 Co/g-C₃N₄ 催化反应后峰强明显降低。从图 4(d) 中可以看出,在 803.98 eV (Co³⁺/2p_{1/2})、796.84 eV (Co²⁺/2p_{1/2})、786.15 eV (Co³⁺/2p_{3/2}) 和 781.42 eV (Co²⁺/2p_{3/2}) 处显示了 4 个峰,位于 781.42 eV (Co²⁺/2p_{3/2}) 处峰强明确高于其余 3 个峰,说明钴元素在 Co/g-C₃N₄ 中是以 +2 价存在,且反应后在 796.84 eV 和 781.42 eV 处 Co(II) 的相对组成降低,而 803.98 eV 处 Co(III) 的相对组成增加,表明催化反应过程中存在 Co(II) 和 Co(III) 的循环转化^[26-27]。从图 4(e) 中可以看出,532.24 eV 处有 1 个峰,归属于 Co/g-C₃N₄ 表面吸附空气中的水分子和二氧化碳^[28]。

2.2 Co/g-C₃N₄ 活化 PMS 去除 CIP 的性能

在环丙沙星初始质量浓度为 5 mg/L、Co/g-C₃N₄ 质量为 0.5 g/L、PMS 浓度为 2 mmol/L、pH = 7、T = 30℃ 时,不同体系对 CIP 的去除效果如图 5



(a) 不同体系对 CIP 去除的影响



(b) 准一级动力学拟合

1—g-C₃N₄; 2—0.25% Co/g-C₃N₄; 3—0.25% Co/g-C₃N₄+PMS

图 5 不同体系对 CIP 去除的影响及其准一级动力学拟合

(a) 所示。由图 5(a) 可知,在 PMS 单独体系中,45 min 内对 CIP 的去除率仅为 23.3%,这是由于 HSO₅⁻ 的氧化电位为 1.75 V^[29],对 CIP 有一定的氧化作用。只有 Co/g-C₃N₄ 单独存在时,45 min 内对 CIP 的去除率仅为 45.2%。但在相同的反应时间内 Co/g-C₃N₄/PMS 体系对 CIP 的去除率达到了 99.5%,且 Co/g-C₃N₄/PMS 体系反应速率常数 (0.1069 min⁻¹) 是单独 Co/g-C₃N₄ 体系 (0.0094 min⁻¹) 的 11.37 倍,是单独 PMS 体系 (0.0056 min⁻¹) 的 19.09 倍,说明了 Co/g-C₃N₄ 的催化活性高,可以显著活化 PMS 去除 CIP。

不同体系去除 CIP 的过程采用准一级动力学进行拟合,结果图 2(b) 所示。

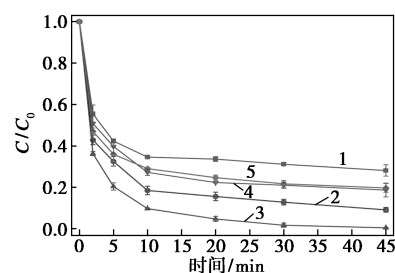
$$C = C_0 e^{-K_{app}t} \quad (2)$$

式中: C 为反应 t min 后 CIP 的质量浓度, mg/L; C_0 为反应前 CIP 的质量浓度, mg/L。 K_{app} 为准一级动力学常数, min⁻¹; t 为反应时间, min。

2.3 CIP 去除效果的影响因素分析

2.3.1 pH 的影响

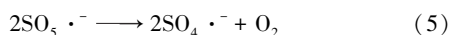
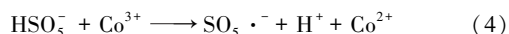
在有机污染物的催化降解过程中,溶液初始 pH 不仅影响催化剂的表面电荷,还影响有机污染物的分子形态。基于此,在 CIP 初始质量浓度为 5 mg/L、Co/g-C₃N₄ 质量浓度为 0.5 g/L、PMS 浓度为 2 mmol/L、T = 30℃ 时,探讨了不同 pH (3~11) 对 Co/g-C₃N₄ 活化 PMS 去除 CIP 的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可知,当 pH 为 3~7 时,CIP 的去除率随 pH 的增加逐渐升高,但当 pH 继续增加至 9 和 11 时,CIP 的去除率却急剧下降,表明 pH = 7 是 Co/g-C₃N₄/PMS 体系去除 CIP 的最佳 pH。原因在于 PMS 阴离子 (HSO₅⁻) 催化分解为硫酸盐和自由基的通常反应式见式(3)~式(5)^[27]。首先过量的 OH⁻ 会抑制 HSO₅⁻ 的分解,导致 SO₄·⁻ 的量不足以用于 CIP 的降解;其次,过多的 OH⁻ 积聚在催化剂表面,导致催化剂和 PMS 阴离子之间的静电排斥变得更



1—pH = 3; 2—pH = 5; 3—pH = 7; 4—pH = 9; 5—pH = 11

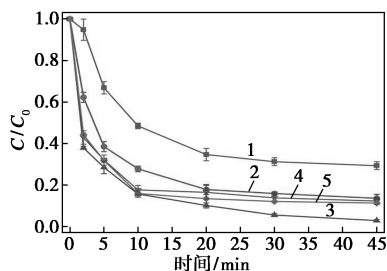
图 6 不同初始 pH 对 CIP 去除的影响

强,而这种排斥会减少 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 并影响降解。此外,在中性条件下的降解率最佳,也将抑制催化剂中钴的溶解^[30]。



2.3.2 Co/g-C₃N₄ 质量浓度的影响

在 CIP 初始质量浓度为 5 mg/L、PMS 浓度为 2 mmol/L、pH=7、T=30℃ 时,Co/g-C₃N₄ 质量浓度对 CIP 去除的影响如图 7 所示。由图 7 中可以看出,当催化剂质量浓度在 0.1~0.5 g/L 时,CIP 的去除率随着 Co/g-C₃N₄ 的质量浓度的增大而升高,这是因为 Co/g-C₃N₄ 的质量浓度越大,提供的活性位点越多。但当催化剂的质量浓度继续增加至 0.7 g/L 和 0.9 g/L 时,CIP 的去除率急剧下降,原因是溶液中的催化剂过多产生相互团聚^[31],使活性位点减少,从而导致降解效率降低,因此 0.5 g/L 为 Co/g-C₃N₄ 的最佳质量浓度。

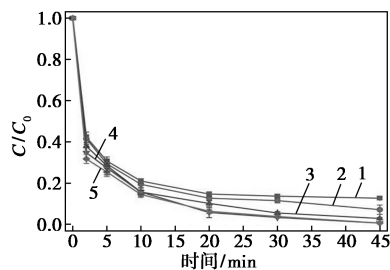


1—0.1 g/L; 2—0.3 g/L; 3—0.5 g/L; 4—0.7 g/L; 5—0.9 g/L

图 7 催化剂质量浓度对 CIP 去除的影响

2.3.3 PMS 浓度的影响

CIP 初始质量浓度为 5 mg/L、Co/g-C₃N₄ 质量浓度为 0.5 g/L、pH=7、T=30℃ 时,PMS 浓度对 CIP 去除的影响如图 8 所示。由图 8 可知,CIP 的去除率随着 PMS 浓度的增加而增大,表明 PMS 浓度越大,提供的活性位点越多。当 PMS 浓度增大到



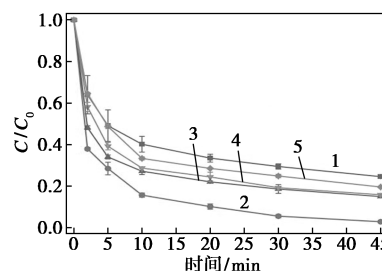
1—0.5 mmol/L; 2—1 mmol/L; 3—2 mmol/L; 4—3 mmol/L; 5—4 mmol/L

图 8 PMS 浓度对 CIP 去除的影响

3 mmol/L 和 4 mmol/L 时,20 min 时 CIP 的去除率就超过 95%,结合经济性考虑,选择 2 mmol/L 为 PMS 的最佳浓度。

2.3.4 CIP 初始质量浓度的影响

在 PMS 浓度为 2 mmol/L、Co/g-C₃N₄ 质量浓度为 0.5 g/L、pH=7、T=30℃ 时,CIP 初始质量浓度对 CIP 去除的影响如图 9 所示。由图 9 可知,CIP 的去除率随着 CIP 初始质量浓度增加而降低,但当 CIP 的初始质量浓度高达 20 mg/L 时,45 min 时,CIP 的降解率仍有 75.4%,说明 Co/g-C₃N₄ 可有效活化 PMS 去除 CIP。

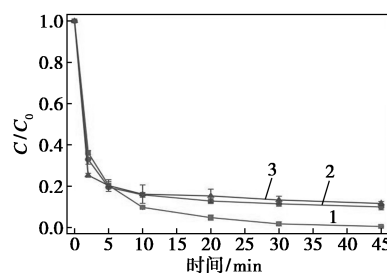


1—2 mg/L; 2—5 mg/L; 3—8 mg/L; 4—10 mg/L; 5—20 mg/L

图 9 CIP 初始质量浓度对 CIP 去除的影响

2.3.5 温度的影响

在 PMS 浓度为 2 mmol/L、Co/g-C₃N₄ 质量浓度为 0.5 g/L、CIP 初始质量浓度 5 mg/L、pH=7 时,温度(30~50℃)对 CIP 去除的影响如图 10 所示。由图 10 可知,较高的温度不利于 CIP 的降解,CIP 降解的最佳温度为 30℃。



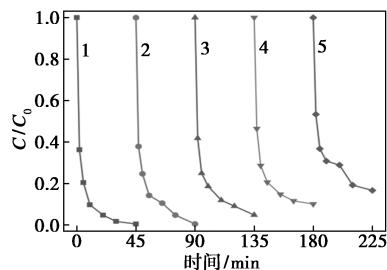
1—30℃; 2—45℃; 3—50℃

图 10 温度对 CIP 去除的影响

2.4 重复实验

为了进一步探索 Co/g-C₃N₄ 的稳定性,在 PMS 浓度为 2 mmol/L、Co/g-C₃N₄ 质量浓度为 0.5 g/L、CIP 初始的浓度为 5 mg/L、pH=7、T=30℃ 下进行重复实验,结果如图 11 所示。从图 11 中可以看出,在第 1 次(99.5%)、第 2 次(99.5%) 和第 3 次(95.2%) 重复实验中 Co/g-C₃N₄ 活化 PMS 去除 CIP 的去除率基本保持不变,到第 4 次(89.8%) CIP

的去除率稍有下降,尽管重复实验进行到第 5 次,去除率也仍有 83.3%,说明 Co/g-C₃N₄ 的重复利用性和稳定性良好。

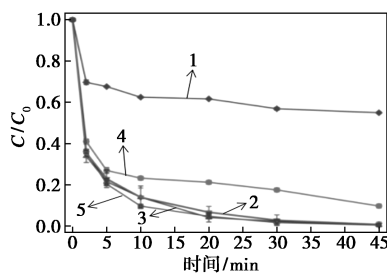


1—第 1 次;2—第 2 次;3—第 3 次;4—第 4 次;5—第 5 次

图 11 Co/g-C₃N₄/PMS 体系去除 CIP 的重复实验

2.5 活性自由基分析

由于过渡金属基催化剂活化 PMS 催化降解有机污染物通常是催化剂活性位点与 PMS 之间发生电子转移同时产生自由基物质(SO₄·⁻和·OH)和非自由基物质(¹O₂和O₂·⁻),为了探究 Co/g-C₃N₄ 活化 PMS 去除 CIP 过程中活性物种的贡献,在 PMS 浓度为 2 mmol/L、Co/g-C₃N₄ 质量浓度为 0.5 g/L、CIP 初始质量浓度为 5 mg/L、pH=7、T=30℃ 下进行淬灭实验和活性物种鉴定。采用 MeOH(10 mmol/L)淬灭 SO₄·⁻,TBA(10 mmol/L)淬灭·OH,糠醇(FFA, 10 mmol/L)淬灭 ¹O₂,苯醌(BQ, 5 mmol/L)淬灭 O₂·⁻。不同淬灭剂对 Co/g-C₃N₄/PMS 体系去除 CIP 的影响如图 12 所示。从图 12 可知,TBA 和 BQ 对催化降解过程无影响,而 FFA 和 MeOH 均在一定程度上抑制了催化降解过程,且 FFA 的抑制作用比 MeOH 更强,45 min 时,CIP 的降解率从 99.5% 分别下降至 45% 和 90.2%,表明在 Co/g-C₃N₄/PMS 体系中同时生成了 SO₄·⁻和 ¹O₂,且 Co/g-C₃N₄ 活化 PMS 去除 CIP 过程中的主要活性物质是 ¹O₂,其次为 SO₄·⁻。由此可推测 Co/g-C₃N₄ 活化 PMS 去除



1—FFA;2—BQ;3—TBA;4—MeOH;5—对照组

图 12 不同淬灭剂对 Co/g-C₃N₄/PMS 体系去除 CIP 的影响

CIP 的降解机制为自由基途径(SO₄·⁻、·OH)和非自由基途径(¹O₂)的协同作用,其中主要以非自由基途径为主。

2.6 Co/g-C₃N₄ 活化 PMS 降解 CIP 的机制分析

XPS 分析反应前后 Co 的化学价态发现,Co(II)的相对组成降低,而 Co(III)的相对组成增加,说明催化反应过程中存在 Co(II)和 Co(III)的循环转化,也表明在催化反应过程中,Co(II)和 Co(III)之间发生了电子转移引起了氧化还原反应^[26],Co/g-C₃N₄ 催化剂中钴离子发生电子转移为催化反应提供活性位点。基于 2.1 和 2.5 的分析,提出了 Co/g-C₃N₄ 活化 PMS 降解 CIP 可能的反应机理,如图 13 所示。通过 Co(II)和 Co(III)循环产生 SO₄·⁻和 ¹O₂,最后攻击 CIP 使其降解。催化过程中可能发生的如下:

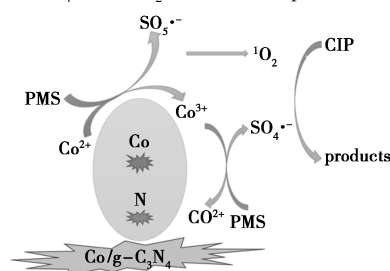
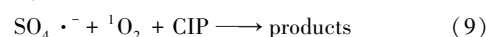
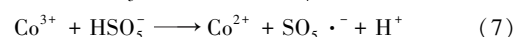
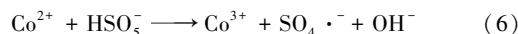


图 13 Co/g-C₃N₄/PMS 体系中催化降解 CIP 的机制

3 结论

采用高温煅烧法成功制备了复合催化剂 Co/g-C₃N₄,Co/g-C₃N₄ 活化 PMS 降解 CIP 表现出良好的催化性能。引入过渡金属钴改善了 g-C₃N₄ 的性能,提高了催化剂的活化,Co/g-C₃N₄/PMS 体系对于 CIP 的降解具有显著优势。

(2) 在 Co/g-C₃N₄ 质量浓度为 0.5 g/L、PMS 浓度为 2 mmol/L、CIP 初始质量浓度为 5 mg/L、初始 pH=7、T=30℃ 的条件下,反应 45 min 时,CIP 的去除率达到 99.5%,且 CIP 的降解过程基本符合拟一级动力学方程。Co/g-C₃N₄/PMS 体系在 3.0~9.0 较宽 pH 范围内均能保持较高的催化活性,对 CIP 具有较好的去除效果。且 Co/g-C₃N₄/PMS 体系经过 5 次循环后,CIP 的去除率仍有 83.3%。

(3) Co/g-C₃N₄/PMS 体系降解 CIP 的过程包括

自由及途径($\text{SO}_4 \cdot^-$ 、 $\cdot\text{OH}$)和非自由基途径($^1\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2 \cdot^-$),其中主要活性物质为 $^1\text{O}_2$,其次为 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 。反应前后 Co/g- C_3N_4 的 XPS 能谱分析表明,催化剂表面的 Co(II)和 Co(III)之间发生的电子转移作用提高了 Co/g- C_3N_4 催化剂对 PMS 的活化效率。

参考文献

- [1] 李文清.氧化铜活化过硫酸盐降解医药品类污染物[D].石家庄:河北师范大学,2020.
- [2] Berendonk Thomas U, Manaia Célia M, Merlin Christophe, *et al.* Tackling antibiotic resistance; The environmental framework [J]. *Nature Microbiology*, 2015, 13(5): 310–317.
- [3] 杜春艳,宋佳豪,谭诗杨,等.石墨烯桥联的 $\text{ZnO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料的制备及其对环丙沙星的降解性能[J].*复合材料学报*, 2021, 38(7): 2254–2264.
- [4] Estefanía R, Aracely H, Verónica S, *et al.* Synthesis, characterization, and photocatalytic performance of $\text{FeTiO}_3/\text{ZnO}$ on ciprofloxacin degradation[J].*Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2021, 411: 113186.
- [5] Caicai W, Shengwang G, Jianchao Z, *et al.* Enhanced activation of peroxydisulfate by strontium modified BiFeO_3 perovskite for ciprofloxacin degradation[J].*Journal of Environmental Sciences*, 2021, 99(1): 249–259.
- [6] Pei W, Yiliang He, Chinghua H, *et al.* Oxidation of fluoroquinolone antibiotics and structurally related amines by chlorine dioxide; Reaction kinetics, product and pathway evaluation [J]. *Water Research*, 2010, 44(20): 5989–5998.
- [7] Qingyun Y, Lian C, Huang K, *et al.* Constructing an acidic microenvironment by MoS_2 in heterogeneous fenton reaction for pollutant control[J].*Angewandte Chemie*, 2021, 133(31): 17155–17163.
- [8] Yaowen G, Zhu Y, Lai L, *et al.* Electronic structure modulation of graphitic carbon nitride by oxygen doping for enhanced catalytic degradation of organic pollutants through peroxymonosulfate activation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(24): 14371–14380.
- [9] Ghanbari F, Moradi M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants; Review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 310: 41–62.
- [10] Wang L, Guo X, Chen Y, *et al.* Cobalt-doped g- C_3N_4 as a heterogeneous catalyst for photo-assisted activation of peroxymonosulfate for the degradation of organic contaminants[J].*Applied Surface Science*, 2019, 467–468: 954–962.
- [11] Li C, Huang Y, Dong X, *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.
- [12] Tang X, Feng F, Ye L, *et al.* Removal of dilute VOCs in air by post-plasma catalysis over Ag-based composite oxide catalysts[J].*Catalysis Today*, 2013, 211: 39–43.
- [13] Anipsitakis P, Dionysiou D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J].*Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3705–3712.
- [14] Anbia, Mansoor, Rezaie, *et al.* Synthesis of supported ruthenium catalyst for phenol degradation in the presence of peroxymonosulfate [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2016, 227(9): 1–9.
- [15] Wang Y, Wang X, Antonietti M. Cheminform abstract; Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry [J]. *ChemInform*, 2012, 43(15): 68–89.
- [16] Wenda Oh, Victor W, Zhongting H, *et al.* Enhancing the catalytic activity of g- C_3N_4 through Me doping (Me=Cu, Co and Fe) for selective sulfathiazole degradation via redox-based advanced oxidation process[J].*Chemical Engineering Journal*, 2017, 323: 260–269.
- [17] Caifang L, Xianliang W, Junyue S, *et al.* Preparation, characterization of graphitic carbon nitride photo-catalytic nanocomposites and their application in wastewater remediation; A review [J]. *Crystals*, 2021, 11(7): 723.
- [18] Yan S, Li Z, Zou Z. Photodegradation performance of g- C_3N_4 fabricated by directly heating melamine[J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2009, 25(17): 10391–10401.
- [19] Lotsch B, Schnick W. From triazines to heptazines; Novel nonmetal tricyanomelaminates as precursors for graphitic carbon nitride materials[J]. *Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemical Society*, 2006, 18(7): 1891–1900.
- [20] Feng Y, Liao C, Kong L, *et al.* Facile synthesis of highly reactive and stable Fe-doped g- C_3N_4 composites for peroxymonosulfate activation: A novel nonradical oxidation process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 354: 63–71.
- [21] Zhenyu W, Wei G, Yanjuan S, *et al.* Water-assisted production of honeycomb-like g- C_3N_4 with ultralong carrier lifetime and outstanding photocatalytic activity[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(6): 2471–2479.
- [22] Nanotechnology N. New nanosheets data have been reported by investigators at hefei university of technology (strongly coupled g- C_3N_4 nanosheets- Co_3O_4 quantum dots as 2D/0D heterostructure composite for peroxymonosulfate activation) [J]. *Nanotechnology Weekly*, 2018, 524: 1801353.
- [23] Suyana P, Ganguly P, Nairbalagopal N, Mohamed A, *et al.* Co_3O_4 - C_3N_4 p-n nano-heterojunctions for the simultaneous degradation of a mixture of pollutants under solar irradiation [J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(1): 212–221.
- [24] Qixun G, Yi X, Xinjun W, *et al.* Synthesis of carbon nitride nanotubes with the C_3N_4 stoichiometry via a benzene-thermal process at low temperatures [J]. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 2004, (1): 26–27.
- [25] Wang K, Gu G, Hu S, *et al.* Molten salt assistant synthesis of three-dimensional cobalt doped graphitic carbon nitride for photocatalytic N_2 fixation; Experiment and DFT simulation analysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 896–904.
- [26] Pi Y, Gao H, Cao Y, *et al.* Cobalt ferrite supported on carbon nitride matrix prepared using waste battery materials as a peroxymonosulfate activator for the degradation of levofloxacin hydrochloride [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379(C): 122377.
- [27] Xie M, Tang J, Kong L, *et al.* Cobalt doped g- C_3N_4 activation of peroxymonosulfate for monochlorophenols degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360(C): 1213–1222.
- [28] Hao R, Wang G, Jiang C, *et al.* In situ hydrothermal synthesis of g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ heterojunction photocatalysts with high specific surface area for Rhodamine B degradation [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 411: 400–410.
- [29] Wenda Oh, Zhili D, Teikthye L. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal; Current development, challenges and prospects [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 169–201.
- [30] Chen M, Wang N, Zhu L. Single-atom dispersed Co-N-C; A novel adsorption-catalysis bifunctional material for rapid removing bisphenol A [J]. *Catalysis Today*, 2020, 348: 187–193.
- [31] Hu X, Zhang H, Sun Z. Adsorption of low concentration ceftazidime from aqueous solutions using impregnated activated carbon promoted by Iron, Copper and Aluminum [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392: 332–341. ■