

# ZIF-67 衍生 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料 光催化降解盐酸四环素废水的研究

梁月明,董海山\*,王 栋,刘 航

(西南交通大学地球科学与环境工程学院,四川 成都 610000)

**摘要:**将 ZIF-67 与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  按一定质量比复合制备  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化材料,并以此来提高  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的光催化性能。利用 XRD、SEM 和 FT-IR 对复合材料结构、性能和元素分布进行表征。结果表明,当盐酸四环素 (TC-HCl) 质量浓度为 3 mg/L、质量分数为 3% 的  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  投加量为 15 mg 且 pH 为中性时,催化剂光催化性能最佳,90 min 降解盐酸四环素效率达到了 91.1%。3%  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化剂重复使用 5 次后,其降解率仍可达到 88.5%,表明该材料具有一定的光催化稳定性和重复利用性。体系自由基捕获实验证明,产生了  $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{OH}$  3 种自由基,其中  $\cdot\text{O}_2^-$  在  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化降解 TC-HCl 中发挥主要作用。

**关键词:**光催化;盐酸四环素; $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;MOFs

中图分类号:X52

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)04-0186-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.04.035

## Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride-containing wastewater by ZIF-67 derived $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites

LIANG Yue-ming, DONG Hai-shan\*, WANG Dong, LIU Hang

(Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610000, China)

**Abstract:**To improve the photocatalytic performance of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , a  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composite photocatalytic material is prepared from ZIF-67 and  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  through calcining ZIF-67 with MOF template. The structure, properties and elements distribution of the prepared samples are characterized by means of XRD, SEM and FT-IR. The results show that the catalyst exhibits the best photocatalytic performance with a degradation efficiency of 91.1% in 90 min when the concentration of tetracycline hydrochloride is 3 mg·L<sup>-1</sup>, the dosage of  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  with a mass ratio of 3% is 15 mg and pH is neutral. The degradation rate can still reach 88.5% after the 3%  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composite photocatalyst has been reused for 5 times, indicating a certain photocatalytic stability and reusability. It is verified through system radical capture experiments that three kinds of free radicals including  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\text{h}^+$  and  $\cdot\text{OH}$  are produced, among them  $\cdot\text{O}_2^-$  plays a major role in the photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

**Key words:** photocatalysis; tetracycline hydrochloride;  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; MOFs

四环素类抗生素是目前使用最广泛、用量最大的抗生素种类之一<sup>[1]</sup>,其中盐酸四环素(TC-HCl)是一种广泛应用的广谱抗生素,主要用于医疗及畜牧行业,但由于人类和动物的吸收率低<sup>[2]</sup>,大量 TC-HCl 直接以原液形式随排泄物进入环境中,导致微生物耐药性不断增强<sup>[3]</sup>,必须采用经济环保的手段加以治理。

四氧化三钴( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )是一种黑色的混合价氧化物,含有高氧含量的 CoO 和  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,是一种较窄禁带的 p 型半导体<sup>[4]</sup>,是用于光催化降解有机污染物最为通用的光催化材料<sup>[5]</sup>。近年来,有研究表明以金属有机框架(MOFs)煅烧法煅烧得到的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  在电化学存储<sup>[6]</sup>、大气治理<sup>[7]</sup>和分子检测<sup>[8]</sup>方面取得

了很大的进展。沸石咪唑酯骨架结构材料(Zeolitic Imidazolate Frameworks, ZIFs)是 MOFs 材料中的一种,是由金属离子与咪唑或咪唑衍生物络合而形成的一种新型的、具有沸石拓扑结构的纳米多孔材料,具有更优良的热和水热稳定性<sup>[9]</sup>。

笔者采用 MOFs 模板煅烧 ZIF-67 得到  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,将 ZIF-67 与石墨相氮化碳按一定质量比相复合,制备以 ZIF-67 衍生的  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化材料。利用该复合催化剂对配制的 TC-HCl 模拟废水进行光催化氧化处理,寻找  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化材料的最适复合比,探究  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化材料降解盐酸四环素溶液的最优条件,通过自由基捕获实验分析确定在催化降解中起主要作用的活

收稿日期:2023-06-21;修回日期:2024-01-29

作者简介:梁月明(1998-),女,硕士生,研究方向为水污染控制工程,2970501848@qq.com;董海山(1975-),男,博士,副教授,研究方向为水污染控制工程,通讯联系人,1305080092@qq.com。

性自由基。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂和仪器

主要试剂:盐酸四环素( $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$ )、1,2-二甲基咪唑( $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ )、三聚氰胺( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3$ )、六水合硝酸钴 [ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]、甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )、乙酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )、无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )、盐酸( $\text{HCl}$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ ),均为分析纯。实验用水为去离子水。

主要仪器:磁力搅拌水浴锅,常州朗越仪器制造有限公司生产;离心机,盐城市安信实验仪器有限公司生产;紫外-可见分光光度计,尤尼柯(上海)仪器有限公司生产;35 W 氙气灯,深圳市俱竞阳科技有限公司生产;电热恒温干燥箱,杭州汇尔仪器设备有限公司生产;马弗炉,沈阳市节能电炉厂生产。

### 1.2 复合材料的制备

#### 1.2.1 ZIF-67 的制备

称取 1.97 g 1,2-二甲基咪唑和 1.746 g 六水合硝酸钴,分别完全溶解于 20 mL 甲醇和 20 mL 无水乙醇中,将两者混合后搅拌 48 h,离心干燥后的紫色粉末为 3D 分级 ZIF-67 前驱体。

#### 1.2.2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备

在氧化铝坩埚中加入 8 g 三聚氰胺、20 mL 醋酸、6 mL 硝酸,于马弗炉中 550℃ 保温 2 h。将块状产物用玛瑙研钵充分研磨得到  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  粉末。

#### 1.2.3 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合光催化材料的制备

按质量比分别为 1%、3%、5%、10% 将 ZIF-67 和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  样品混合均匀,在马弗炉中以 5℃/min 加热至 350℃,保温 2 h。用玛瑙研钵充分磨成粉末,得到不同质量比的  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化材料,按不同的复合质量分数表示为  $x\% \text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $x=1, 3, 5, 10$ 。

### 1.3 光催化性能研究

在自制的光催化反应器中进行光催化反应,每隔一段时间进行 1 次取样,在 360 nm 波长测定盐酸四环素的吸光度,反应总持续时间为 90 min。考察不同质量比的  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化材料、复合光催化剂投加量、TC-HCl 初始质量浓度、溶液初始 pH 对降解盐酸四环素的影响。每次取样后,在 360 nm 波长测定盐酸四环素的吸光度。降解率计算式为:

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

其中: $\eta$  为盐酸四环素去除率; $C_0$  为盐酸四环素溶

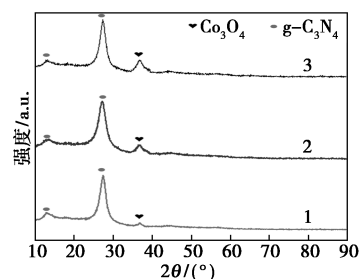
液初始质量浓度,mg/L; $C_t$  为反应  $t$  时间后的盐酸四环素溶液质量浓度,mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 XRD 分析

$x\% \text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 XRD 检测结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出, $\text{Co}_3\text{O}_4$  有一个较为明显的衍射峰 [ $2\theta=36.80^\circ$ , (131) 晶面],随着合成过程中  $\text{Co}_3\text{O}_4$  质量分数的增加(1%~5%), $\text{Co}_3\text{O}_4$  衍射峰的强度急剧增强,表明  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  表面负载的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  增多,催化剂复合成功。

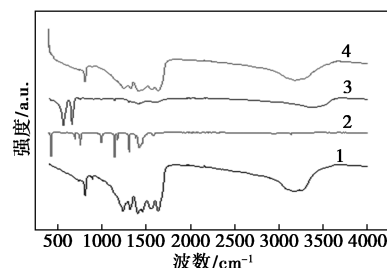


1—1%  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ; 2—3%  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ;  
3—5%  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$

图 1  $x\% \text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 XRD 谱图

#### 2.1.2 FT-IR 分析

通过 FT-IR 光谱仪在波数为 500~4 000  $\text{cm}^{-1}$  的区间对样品  $x\% \text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化材料进行了表征,并与 ZIF-67 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  前材料)、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$  进行对比,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,5%  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  在 1 240、1 324、1 420、1 628  $\text{cm}^{-1}$  处有强烈的吸收,这与其复合的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  材料中 CN 杂环的振动有关,812  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是由于其复合材料中三嗪环的骨架振动,3 186  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 CN 环上—NH 残基收缩振动,证明其与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  材料成功复合,实验所制备的  $x\% \text{Co}_3\text{O}_4/$



1— $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ; 2—ZIF-67; 3— $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; 4—5%  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$

图 2  $x\% \text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  等几种材料的 FT-IR 对比图

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化材料对 2 种材料充分复合,试样制备成功。

### 2.1.3 SEM 分析

5% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 SEM 分析结果如图 3 所示。

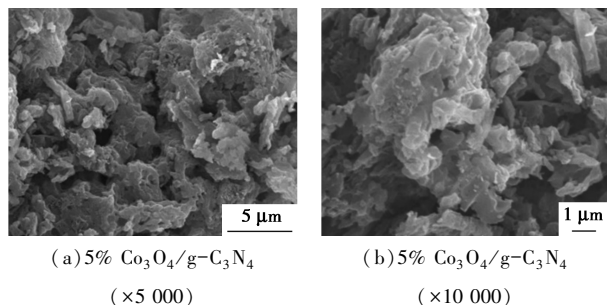
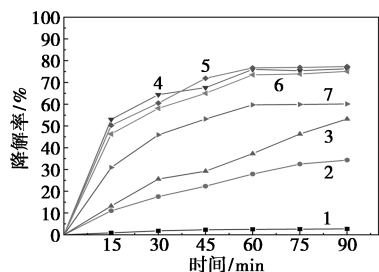


图 3 5% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 SEM 图像

从图 3 中可以看出,煅烧后的 5% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 3D 分级结构,由许多块纳米层堆积而成,并且随着复合质量比的不断增加,能看到 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 3D 花朵状结构分散在其中。证明在煅烧过程中 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 成功结合。

### 2.2 光催化活性测试

在相同条件下,探究了复合材料的光催化性能,如图 4、表 1 所示。



1—无催化剂;2—g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;3—Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;4—1% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 5—3% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>;6—5% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 7—10% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

图 4 不同催化剂的光催化降解率 随时间变化情况

表 1 不同催化剂的光催化降解率

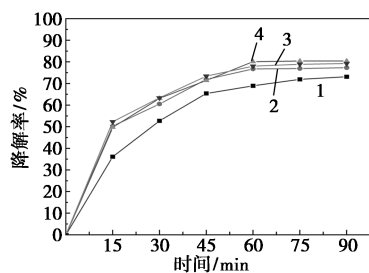
催化剂	降解率/%	催化剂	降解率/%
空白	2.7	3% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	77.3
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	34.3	5% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	75.1
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	53.2	10% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	60.1
1% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	76.3		

从图 4、表 1 中可以看出,添加 10 mg 不同光催化材料的催化剂在模拟太阳光下的 TC-HCl 降解性能测试结果表明,几种光催化材料在 90 min 光反应阶段降解率均呈现不断升高最后趋于平缓的趋势,

并且降解速率由高到低排序为:3% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>>1% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>>5% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>>10% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>>无催化剂。其中 3% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化材料的降解效率最高,90 min 降解率为 77.3%。综合考虑,选取 3% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化材料进行进一步的光催化降解盐酸四环素研究。

### 2.3 3% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂投加量对盐酸四环素降解的影响

催化剂投加质量对光催化效率的影响如图 5 所示。



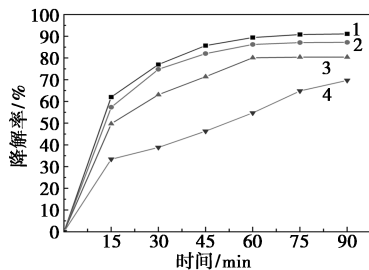
1—m(催化剂)=5 mg;2—m(催化剂)=10 mg; 3—m(催化剂)=15 mg;4—m(催化剂)=20 mg

图 5 催化剂投加质量对光催化效率的影响

由图 5 可知,3% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化材料光催化降解速率呈现由高到低再逐渐趋于平稳的趋势。催化剂投加质量为 15 mg 时,90 min 复合催化剂降解效率最高,达到了 80.4%。当催化剂投加质量<15 mg 时,随着催化剂投加质量的增加,其降解效率也在不断升高;而当催化剂投加质量>15 mg 时,由于催化剂投加质量的增加,整个溶液的浊度相应的增加,透光度减小,影响了模拟太阳光对光催化材料的照射强度,出现粒子间的光屏蔽作用<sup>[10]</sup>,催化剂的降解效率会降低。

### 2.4 TC-HCl 初始质量浓度对 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化降解盐酸四环素的影响

TC-HCl 初始质量浓度对光催化效率的影响如图 6 所示。



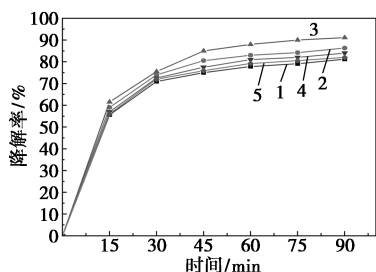
1—3 mg/L;2—5 mg/L;3—10 mg/L;4—15 mg/L

图 6 TC-HCl 初始质量浓度对光催化效率的影响

由图 6 中可以看出,随着 HC-HCl 初始质量浓度的降低,催化剂的降解效率逐渐升高。这是因为溶液中盐酸四环素质量浓度升高时,溶液呈现较为深的黄色,对光线造成的阻挡作用增强,从而使得催化效率降低。当 TC-HCl 初始质量浓度为 3 mg/L 时,90 min 降解率最高,达到了 91.1%。综合考虑,选取 TC-HCl 初始质量浓度为 3 mg/L 进行下一步实验操作。

## 2.5 溶液初始 pH 对 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化降解盐酸四环素的影响

溶液初始 pH 对光催化效率的影响如图 7 所示。



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

图 7 溶液初始 pH 对光催化效率的影响

从图 7 中可以看出,降解率呈现逐渐升高最后趋于平稳的趋势,当 pH=7 时,90 min 降解率达到了最高,为 91.1%,而其他 pH 梯度下的 90 min 降解率均低于 pH=7 时的降解率。研究表明,pH 对盐酸四环素溶液的水解形态、催化剂表面电荷性质和吸附行为存在着很大的影响<sup>[11]</sup>。这是因为:一方面,过酸或过碱性的环境对催化剂的表面电荷、能级位置等有很大的影响<sup>[12]</sup>,在过酸或过碱的情况下,四环素分子与  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化材料之间的静电斥力加大,致使  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化材料表面的吸附系数不断降低;另一方面,在不同 pH 的环境背景下,非离解的 TC 和有机离子在催化剂表面存在不同程度的竞争吸附,所以对复合光催化剂催化降解溶液中有有机物存在不同的影响。

## 2.6 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化材料降解盐酸四环素稳定性

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化材料循环试验结果如图 8 所示。

由图 8 可知,复合光催化剂的 5 次循环使用中,对盐酸四环素均有明显的降解,随着循环次数的增加,盐酸四环素的降解度略有下降,这是由于离心分离、洗涤、烘干等工序对  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化材料

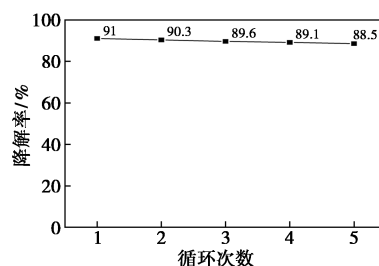


图 8  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化材料循环试验

造成试样的损耗,第 5 次使用较第 1 次降低了 2.5%,未出现明显的失活,表明制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化材料在光催化降解盐酸四环素的过程中具有良好的光催化稳定性和重复利用性。

## 2.7 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化材料降解盐酸四环素降解机理分析

为研究  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  在光催化降解过程中产生作用的活性基团,取催化性能最好的 3%  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化材料,在最优降解条件下,加入苯醌(BQ)、草酸铵(AO)和异丙醇(IPA)分别作为  $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{OH}$  的捕获剂<sup>[13]</sup>,考察其光催化效能,以确定各自由基在光催化降解中的影响,结果如表 2 所示。

表 2 活性自由基实验

捕获剂	空白	草酸铵	苯醌	异丙醇
降解率/%	91.1	61.3	43.5	81.3

从表 2 中可以看出,不添加任何捕获剂时,3%  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化材料对盐酸四环素的降解率为 91.1%,当添加  $\text{h}^+$  的捕获剂草酸铵时,90 min 降解率为 61.3%,当添加异丙醇以捕获  $\cdot\text{OH}$  时,90 min 降解率为 81.3%。相较于空白对照组,降解率均有所下降。而当添加  $\cdot\text{O}_2^-$  的捕获剂苯醌时,降解率降为 43.5%,与不添加任何捕获剂相比,降低了 47.6%。说明在 3%  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化材料光催化降解盐酸四环素的过程中,起主要降解作用的是体系中的超氧自由基  $\cdot\text{O}_2^-$ 。在光催化降解盐酸四环素的过程中,产生了  $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{OH}$  3 种自由基,这 3 种自由基的作用顺序为  $\cdot\text{O}_2^- > \text{h}^+ > \cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$  在  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化降解 TC-HCl 的过程中发挥主要作用。

## 3 结论

(1) 采用 MOFs 模板煅烧 ZIF-67 制备了不同质量比的  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化材料。在模拟太阳光

下照射光催化降解盐酸四环素,结果表明,质量分数为 3% 的  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合光催化材料相较于其他各种材料的光催化性能最佳。

(2) 当 TC-HCl 质量浓度为 3 mg/L, 3%  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  投加量为 15 mg, pH 为中性时, 催化剂光催化性能最佳, 90 min 降解效率达到了 91.1%。通过对 3%  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  的光催化稳定性测试实验可知, 3%  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  具有较好的光催化稳定性, 5 次使用催化效果较第 1 次降低了 2.5%, 仍可达到 88.5%。

(3) 自由基捕获实验表明, 光催化降解的过程中产生了  $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{OH}$  3 种自由基, 降解起主要作用的是  $\cdot\text{O}_2^-$ , 证明  $\cdot\text{O}_2^-$  是  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化降解盐酸四环素的主要活性物种。

### 参考文献

- [1] Kovalakova P, Cizmas L, McDonald T J, et al. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review [J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126351.
- [2] Hong Y Z, Meng Y D, Zhang G Y, et al. Facile fabrication of stable metal-free CQDs/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions with efficiently enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 171: 229-237.
- [3] 罗力莎, 邹东雷, 陈宇溪, 等. 负载型银掺杂二氧化钛光催化降解盐酸四环素特性研究 [J]. *环境与健康杂志*, 2017, 34(9): 820-82.
- [4] Zhu J. Supported cobalt oxide nanoparticles as catalyst for aerobic oxidation of alcohols in liquid phase [J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(4): 342-347.
- [5] Duraisamy. Supercapacitor and photocatalytic performances of hydrothermally-derived  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ @ carbon nanocomposite [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(8): 6114-6124.
- [6] 庄晓利, 韩超, 张晨, 等. 基于 ZIF-67 的  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$  修饰电极制备及对多巴胺传感性能研究 [J]. *分析实验室*, 2021, 40(3): 265-269.
- [7] 赵玖虎.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  基催化材料合成及应用于 VOCs 催化消除 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2019.
- [8] Qin Y, Sun Y, Li Y, et al. MOF derived  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-doped carbon nanotubes hybrids}$  as efficient catalysts for sensitive detection of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and glucose [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(3): 774-778.
- [9] Park. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(27): 10186-10191.
- [10] 邢颖, 李殿卿, 郭灿雄, 等. Zn-Al-CO<sub>3</sub> 水滑石晶粒尺寸控制与光屏蔽作用研究 [J]. *精细化工*, 2003, 1: 1-4.
- [11] 宋晨怡, 胡霞林, 尹大强. 四环素在光催化剂 TiO<sub>2</sub> 上的吸附研究 [J]. *环境化学*, 2011, 30(7): 1291-1296.
- [12] Siffert B, Metzger J M. Study of the interaction of titanium dioxide with cellulose fibers in an aqueous medium [J]. *Colloids and Surfaces*, 1991, 53(1): 79-99.
- [13] Li Jingyi. Detection of intermediates in the TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of Rhodamine B under visible light irradiation [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 19(7): 892-896. ■

## 东明石化“原油直接制烯烃(UPC)技术、鲁昌 2.0 高效燃油”新闻发布会在京举行

3 月 19 日, 山东东明石化集团“原油直接制烯烃(UPC)技术、鲁昌 2.0 高效燃油”新闻发布会在北京举行。

### (1) UPC 技术

UPC 技术即原油催化裂解制烯烃技术, 由东明石化与中国石油大学(华东)联合开发, 该技术具有自主知识产权。中国石油和化学工业联合会组织院士团队对“5 万 t 级工业化装置实验”进行了专业技术鉴定, 3 名院士一致认为, 该技术具有自主知识产权, 所开发催化剂属世界首创、技术总体水平国际领先。UPC 技术先进性可以用“四高四少”来概括, 即: 技术水平高、催化活性高、化学品收率高、经济效益高; 工艺流程短、投资成本少、能源消耗低、碳排放量少。该技术的成功研发是石化领域的重大突破, 对中国这样大量进口能源且成品油过剩、化工品严重不足的国家, 尤为重要。UPC 技术的开发成功也标志着我国原油直接超级催化裂解制烯烃技术向产业化迈出了关键一步, 抢占了原油直接生产烯烃等化学品的技术制高点。

据悉, 东明石化 5 万 t/a UPC 工业化试验装置已实现稳定运行 11 个月, 实践证明 UPC 技术成熟可靠, 已经具备推广条件。东明石化 30 万 t/a UPC 科技试验项目已经开展设计和建设。

### (2) 鲁昌 2.0 高效燃油

鲁昌 2.0 高效燃油是东明石化在符合国家标准国 VIB

(GB 17930—2016)基础上, 与德国巴斯夫强强联合开发, 历时 3 年, 经过了数百次的道路测试与参数调整。该产品具有清洁、低碳、耐烧等特点, 获得中国质量检验协会(CAQI)颁发“全国质量信得过产品”“全国石油化工业质量领先品牌”“全国质量检验稳定合格产品”称号, 同时还获得了油品类“中国驰名商标”认定保护。“鲁昌 2.0”高效燃油在使用过程中可清洗化油器、喷嘴、进气阀和油路系统的沉积物, 实现每一次加油都是一次保养。经中国汽车技术研究中心下属合资试验机构权威数据显示, 鲁昌 2.0 高效燃油较传统国标燃油每升可多跑 1.6 km 以上, 按照北京市 2023 年汽油表观消费量(约 477 万 t)计算, 若全部使用鲁昌 2.0 全年可减少碳排放约 135 万 t, 相当于约 240 万亩造林绿化工程产生的减碳量; 按照 2023 年全国汽油表观消费量约 1.49 亿 t 计算, 使用鲁昌 2.0 可减碳量约为 4 200 万 t, 相当于 7 350 万亩造林绿化工程产生的减碳量。

随着全球经济一体化进程的不断加速, 低碳能源取代化石燃料的趋势逐渐明朗, 内外因素变化倒逼石油化工业低碳转型。“十四五”期间, 我国炼化行业将进入新增产能全面释放、竞争白热化时期, 也是行业整合转型升级期, 成品油市场化进程将基本完成, 化工产品高端化、绿色化发展成为新趋势。可以说, 东明石化 UPC 技术和鲁昌 2.0 高效燃油产品已经走在了行业的前列。 (张月丽)