

新型 CoFe@NS-800 复合材料 活化过硫酸盐降解环丙沙星

山勇¹, 涂保华^{1*}, 汪学明², 赵远¹, 陈帝翰¹, 曾雯钰¹, 李一帆¹

(1.常州大学环境科学与工程学院, 江苏常州 213164;

2.中煤科工集团常州研究院有限公司, 江苏常州 213015)

摘要:以水稻秸秆为原料制备硫脲改性生物炭(NS-800),并负载铁钴双金属制得复合材料 CoFe@NS-800。该材料经多种表征证实富含氧空位及还原性官能团,利于产生 Fe(II)/Co(II)。在活化过一硫酸盐(PMS)降解环丙沙星(CIP)中,CoFe@NS-800/PMS体系较单独材料显著提升降解效率,证明其高效活化PMS能力。EPR与淬灭实验表明¹O₂是主要活性物种。TOC及循环实验验证了材料的高效性与可循环性,为废水有机污染物治理提供了经济高效催化剂。

关键词:生物炭;硫脲;过硫酸盐;铁钴双金属;环丙沙星

中图分类号:X523

文献标志码:J

文章编号:0253-4320(2025)08-0140-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.08.026

Novel CoFe@NS-800 composite activated persulfate to degrade ciprofloxacin

SHAN Yong¹, TU Bao-hua^{1*}, WANG Xue-ming², ZHAO Yuan¹, CHEN Di-han¹,

ZENG Wen-yu¹, LI Yi-fan¹

(1.School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.Changzhou Research Institute Co., Ltd., China Coal Technology & Engineering Group, Changzhou 213015, China)

Abstract: Thiourea modified biochar (NS-800) is prepared from rice straw, and then loaded with iron-cobalt bimetallic materials to form CoFe@NS-800 composite. This composite is confirmed by various characterizations (SEM-Mapping, BET, XRD, FT-IR, XPS) to be rich in oxygen vacancies and reducing functional groups, which is conducive to the generation of Fe(II)/Co(II). In the degradation of ciprofloxacin by activated peroxymonosulfate (PMS), CoFe@NS-800/PMS system improves the degradation efficiency significantly compared with the material alone, demonstrating the ability of CoFe@NS-800 composite to activate PMS effectively. It is clarified by EPR and quenching experiments that ¹O₂ is the main active species. It is indicated by TOC and cycling experiments that the composite has high efficiency and recyclability, providing an economical and efficient catalyst for the treatment of organic pollutants in wastewater.

Key words: biochar; thiourea; persulfate; Fe-Co bimetal; ciprofloxacin

近年来,随着生活质量和医疗的发展,抗生素被更多的用于医疗和畜牧的生产过程中,而氟喹诺酮类抗生素是临床中使用的一大类抗生素。其中,环丙沙星(CIP)是一种广泛被使用的抗生素^[1],由于CIP具有分子量大、结构复杂等特点,经人体摄入后,不能被完全吸收,小部分随排泄物一同排入水体,因此,在地表水、地下水以及工业废水中发现有浓度的CIP^[2]。据报道,高浓度的CIP及其一些转化产物不仅会造成严重的环境污染还会对水生生物和人类的生命健康构成威胁^[3],因此,降低环境中的高浓度的CIP对环境造成的污染至关重要。

目前,处理抗生素的方法可分为物理法、生物法和化学法3大类^[4]。大部分抗生素处理方法都是以

吸附为主,但是吸附能力有限,在使用的过程中容易饱和。因此,高级氧化技术(AOPs)被更多人关注,AOPs具有氧化性高、反应速率快等特点^[5]。过一硫酸盐(PMS)作为一种强氧化剂,在反应过程中能产生大量活性物种硫酸根自由基、羟基自由基以及超氧根自由基(SO₄^{-•}、•OH、O₂^{-•})等,能够将污染物在短时间内矿化为CO₂和H₂O。已有研究表明^[6],PMS可以有效地降解有机污染物,并利用过渡金属、非金属化合物和光催化等来提高PMS的活化效率,考虑到经济成本以及对环境的友好,过渡金属是作为PMS常见的催化方法^[7]。其中,铁(Fe)是常见的过渡金属,对PMS具有一定的催化活性^[8],并且对环境较为友好。而另一种过渡金属钴(Co)对

收稿日期:2024-11-05;修回日期:2025-06-09

基金项目:江苏省研究生创新创业计划项目(SJXC24_1653)

作者简介:山勇(2000-),男,硕士生,研究方向为水污染治理、环境功能材料,sy1106769499@163.com;涂保华(1968-),男,教授,研究方向水处理、土壤修复技术,通讯联系人,149165039@qq.com。

PMS 也有催化活性,据研究发现,单独使用单金属 Co 或 Fe 活化 PMS 没有双金属 (Co-Fe) 活化效果好^[9],但是在实体水环境中使用 Co-Fe 双金属催化剂容易导致催化剂发生团聚,导致催化效率达不到理想状态。

为了克服这一缺点,许多炭基材料被用作其催化剂载体,将金属均匀地分布在其表面,提高降解效率和稳定性。本文利用来源广泛、价格低廉的水稻秸秆制备原始生物炭,由于原始生物炭的比表面积小、孔隙率低,所以采用硫脲对原始生物炭进行改性,增大其比表面积,丰富生物炭上的官能团,不仅利于 Co-Fe 双金属分布在生物炭表面,还能大幅度提高 PMS 的活化性能^[10],因此将铁钴双金属负载于硫脲改性生物炭上,可克服实际水体当中催化剂的团聚现象,提高对 CIP 的降解能力,对实际处理废水中的有机污染物具有重要的实际意义。

1 材料与方法

1.1 材料

六水硝酸钴 [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、九水硝酸铁 [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] 购于国药集团化学试剂有限公司。过硫酸氢钾 (KHSO_5)、环丙沙星 (CIP)、对苯醌 ($\beta\text{-BQ}$)、甲醇 (MeOH)、叔丁醇 (TBA)、糠醇 (FFA)、腐殖酸 (HA) 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。硫脲购于上海凌峰化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯。

1.2 原始生物炭、NS-800、CoFe@NS-800 的制备

原始生物炭的制备:称取一定量的水稻秸秆粉末置于坩埚中,在管式炉中并以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在 N_2 的保护作用下加热至 800°C 热解 2 h,待其冷却,经研磨并过 100 目筛待其制备的生物炭记作 BC800。

改性生物炭的制备:称取一定量的水稻秸秆粉末并按照水稻秸秆与硫脲比为 2:1 的比例进行均匀混合,置于坩埚中,在管式炉中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在 N_2 的保护作用下加热至 800°C ,热解 2 h,冷却后研磨并过 100 目筛,制得改性生物炭 NS-800。

改性生物炭负载铁钴双金属的制备:以 NS-800 为基底,采用浸渍共沉淀法合成复合材料,按照 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为 1:2 的摩尔比溶解在 100 mL 超纯水当中,其 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量为 0.6 g。将 0.3 g NS-800 分散在此溶液中,在磁力搅拌机下以 180 r/min 的速率搅拌 20 min,随后放入 80°C 的水浴锅中水浴 2 h,待其冷却后,用乙

醇和超纯水进行反复洗涤过滤,并在 65°C 下干燥。最后将干燥后的生物炭放入管式炉在 500°C 下煅烧 1 h 后获得 CoFe@NS-800。

1.3 降解实验方法

用纯净水配制 40 mL、50 mg/L 的 CIP 溶液于锥形瓶中,在 25°C 、180 r/min 的恒温振荡箱中进行反应,分别考察不同因素 (生物炭投加量、PMS 投加量、溶液 pH、腐殖酸浓度、CIP 初始浓度) 对反应的影响,在不同的时间段进行间断取样,用 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤头进行过滤,并利用液相色谱 (HPLC) 对所取样品进行测定分析。液相色谱条件:采用 Polaris C18-A-Agilent 的液相色谱柱,设置波长为 275 nm,柱温为 30°C ,流动相 A 为 0.3% 的甲酸溶液,流动相 B 为乙腈,流速为 1 mL/min,进样量为 $10\ \mu\text{L}$ 。不同探究因素具体参数调整如下:

催化剂投加量:CoFe@NS-800 的剂量分别为 0.05、0.1、0.2、0.4、0.8、1 g/L, CIP 溶液 40 mL、50 mg/L, PMS 投加量为 2 mM。

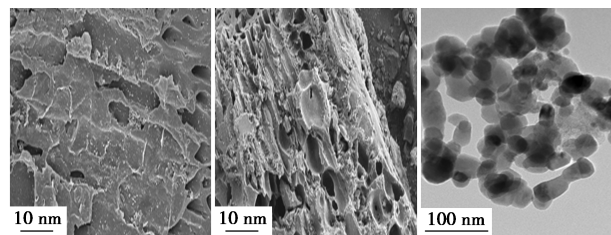
PMS 投加量:PMS 浓度梯度设置为 0.5~6 mM,催化剂投加量为 0.2 g/L, CIP 溶液为 40 mL、50 mg/L。

2 结果与分析

2.1 材料的表征结果

2.1.1 扫描电子显微镜谱 (SEM-Mapping)

通过 SEM-Mapping 分析表征结果,图 1(a) 是经过硫脲改性的生物炭,表面出现不规则、凹凸不平的孔隙结构,图 1(b) 是 CoFe@NS-800,表面的孔隙结构增大并且较图 1(a) 相比表面更加粗糙,可以发现生物炭表面覆盖了很多细小且孔隙中嵌有分布不均匀的金属颗粒,从图 1(c) 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图像可以看出,金属颗粒形状不规则分布在孔隙结构内,这些金属颗粒可以促进电子的转移。图 1(d)~(i) 分别代表 C、O、Fe、Co、N、S,经过硫脲改性的生物炭富含大量的含 N、S 的官能团,进而证明了在此生物炭基础上负载的铁钴双金属的复合材料负载成功。



(a) 硫脲改性生物炭

(b) CoFe@NS-800 生物炭

(c) CoFe@NS-800 TEM 图

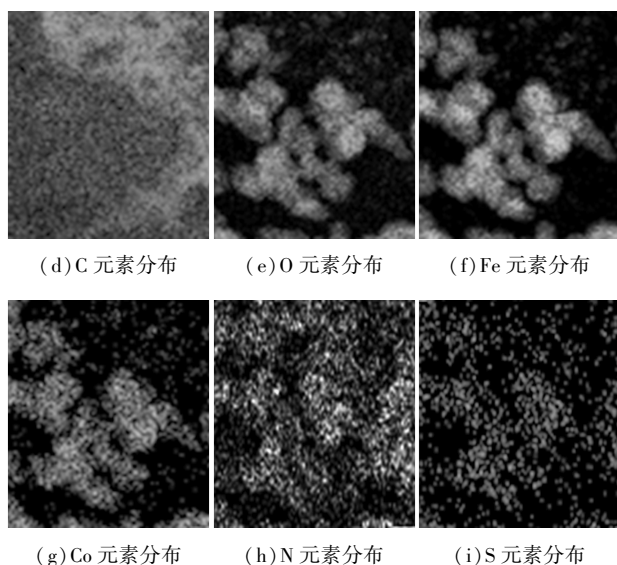


图 1 SEM 及元素分布图

2.1.2 BET 分析

通过 BET 分析结果表明,催化剂的孔隙率决定了其比表面积,拥有大比表面对反应的活性起着关键作用,从图 2 中 N₂ 吸脱附曲线以及孔径分布图可以看出,两种催化剂均表现出 H3 型回滞环的 IV 型等温线^[11],表明两者材料都是以介孔为主,孔径主要分布在 0~20 nm 之间^[12]。通过计算比表面积,如表 1 所示,经过硫脲改性后的生物炭比表面积为 1 235.4 m²/g,而在硫脲生物炭基底上负载铁钴双

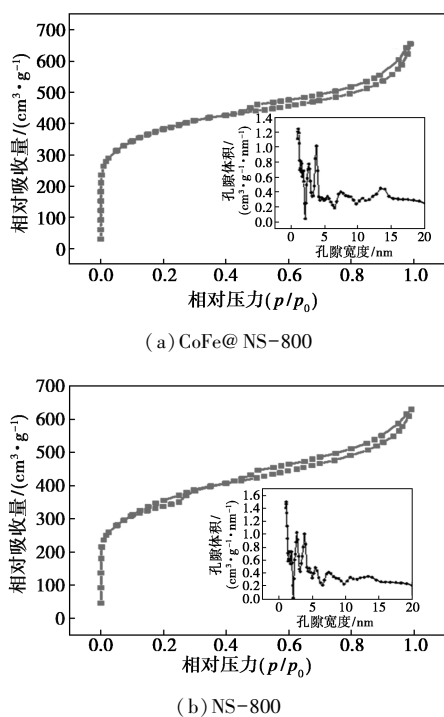


图 2 CoFe@NS-800 和 NS-800 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线和孔径分布图

表 1 催化剂孔隙结构

催化剂	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
NS-800	1235.40	0.226	0.9745	3.155
CoFe@NS-800	1371.07	0.376	1.1040	2.960

金属,比表面积增加到 1 371.07 m²/g,这可能是 Co、Fe 纳米颗粒分散在生物炭表面所致,总孔容从原来 0.974 5 cm³/g 增加到 1.104 cm³/g,这也印证了 SEM 的结果,与 SEM 结果相一致。这种高比表面积的复合材料与 PMS 之间具有良好的互作关系^[13],促进对 CIP 的降解去除。

2.1.3 X 射线衍射(XRD)分析

通过 XRD 图谱可以确定 NS-800 与 CoFe@NS-800 复合材料的晶体结构。如图 3 所示,NS-800 和 BC800 在 20°~30°之间存在较强的衍射峰,属于 C(002)平面相应的石墨无定形碳结构,说明炭化程度较好^[14]。经过硫脲改性后的生物炭在 44.6°处出现强峰,表明改性后的生物炭结晶度较好,富含大量的含 N、S 官能团,从而扩大了比表面积,更易于金属负载在催化剂上。CoFe@NS-800 在 27.6°处的峰明显弱于 NS-800,可能是由于 Co、Fe 等金属离子负载在生物炭上所致。在 2θ 值为 30.2°、35.4°、43.3°、53.6°、57.1°、62.8°处出现 6 个衍射峰。分别与 CoFe₂O₄ 的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)相对应^[15],XRD 图谱结果表明 Co、Fe 成功负载在 NS-800 生物炭上。

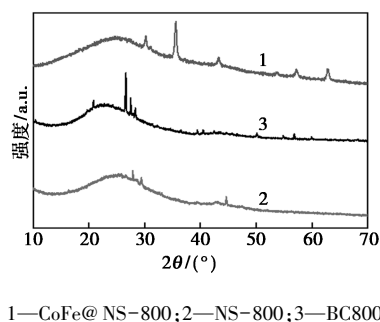


图 3 CoFe@NS-800、NS-800 和 BC800 的 XRD 谱图

2.1.4 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

为了研究改性后与复合材料表面官能团,利用 FT-IR 在特定区域进行分析表征,表面官能团的变化情况如图 4 所示,NS-800 与 CoFe@NS-800 分别在 3 431.94,3 448.27 cm⁻¹峰值对应于羟基官能团的伸缩振动所引起^[16]。在波长为 1 560.1、1 560.15 cm⁻¹

的峰是由于 C=C 拉伸振动导致的强吸收峰^[17], 经过硫脲改性后, 在波长为 $1\ 384.16\ \text{cm}^{-1}$ 对应于 N 基团的峰, 表明改性成功。从 FT-IR 图中可以发现, CoFe@NS-800 在 $632.87\ \text{cm}^{-1}$ 和 $586.7\ \text{cm}^{-1}$ 出现两个强峰, 经过研究发现, 这两处分别对应于金属羟基 (Co-OH、Fe-OH) 的伸缩振动所致^[18]。基于以上结果, 表明 Co、Fe 已被成功负载到 NS-800, 形成复合材料 CoFe@NS-800, 经过负载过后, 复合材料表面官能团增加, 这与 XRD 结果一致, 有利于催化过程的进行。

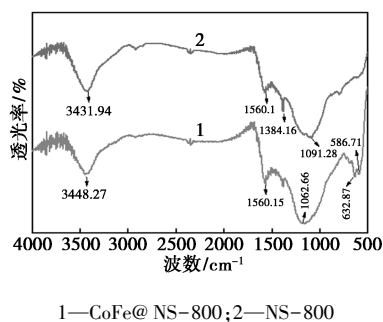
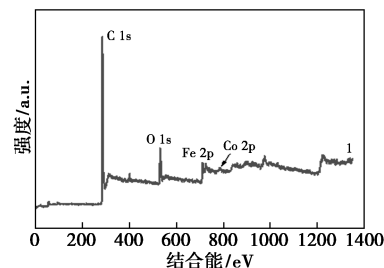


图 4 CoFe@NS-800 和 NS-800 的 FT-IR 谱图

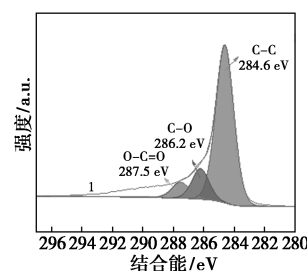
2.1.5 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析

通过 XPS 进一步分析了其催化剂的官能团和元素含量。对 CoFe@NS-800 进行 XPS 表征, 如图 5(a) 所示, 从 CoFe@NS-800 的 XPS 图显示 4 个峰值较高的特征峰, C 1s、O 1s、Fe 2p、Co 2p 分别对应 284.6、530.4、711.27 eV 和 783.69 eV, 对应的含量分别占了 82.96%、9.87%、2.93%、0.76%, 并且含有 3.14% 的 N、0.34% 的 S, 这些结果证明了催化剂中含有 Co、Fe、N、S 元素, 说明改性负载成功。通过拟合各自的 XPS 可以观察到其化学组分。C 1s 高分辨图 5(b) 分为 3 种类型的峰: C—C (284.6 eV)、C—O (286.2 eV)、O—C=O (287.5 eV)。CoFe@NS-800 的 O 1s 拟合结果如图 5(c) 在 O 1 (530.4 eV)、O 2 (532.7 eV)、O 3 (535.8 eV), 分别属于吸附氧 (O 1)、晶格氧 (O 2) 和表面氧 (O 3)^[19], 表明 Co、Fe 的负载提高了催化剂的氧空位, 有利于提高催化性能。Fe (II, III) 离子能够驱使环境产生 $\cdot\text{OH}$, 而 $\cdot\text{OH}$ 能够有效的降解有机污染物。如图 5(d)、(e) 所示, NS-800 能够促进 Fe (III) 和 Co (III) 向 Fe (II) 和 Co (II) 的转化, 从而促进 CoFe@NS-800 中的 Fe (III) 和 Co (III) 的还原, 更有利于激发 PMS, 从而促进对 CIP 的降解^[20]。XPS 结果证明了催化剂材料的成功合成, 并且 Co、Fe 以多价态的形式存在于催化剂中, 进一步证明了催化剂中含有大量的还原性官能团, 促使高价态金属的还原, 从而提高材

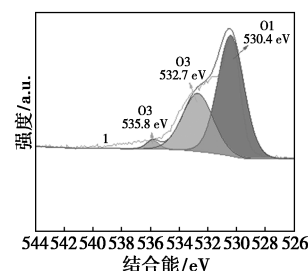
料的催化降解性能。



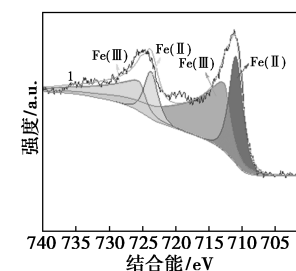
(a) XPS 全谱图



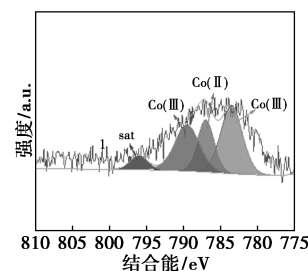
(b) C 1s



(c) O 1s



(d) Fe 2p



(e) Co 2p

图 5 CoFe@NS-800 的 XPS 全谱图和
各元素的高分辨图

2.2 不同体系对催化降解性能研究

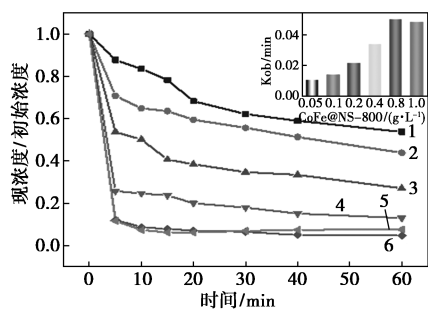
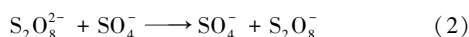
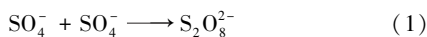
2.2.1 催化剂投加量

实验研究了 CoFe@NS-800 的投加量对 CIP 的催化降解影响。如图 6(a) 所示, 经过 60 min 降解反应后, 对 CIP 的降解率分别为 46.2%、56.1%、72.9%、86.9%、95.2%、94.6%。随着催化剂的投加, CoFe@NS-800 的活性位点增加, 能更好的催化 PMS, 产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 反应速率常数 K_{obs} 也从 $0.010\ 3\ \text{min}^{-1}$ 增至 $0.050\ 6\ \text{min}^{-1}$, 表明加速了催化反应。但当投加量超过 $0.8\ \text{g/L}$ 时, 这时催化剂提供了更多的活性位点, 而 PMS 的量是一定的, 产生的自由基达到饱和状态, 从而导致此时增加催化剂的投加量对 CIP 的降解效率没有显著变化。

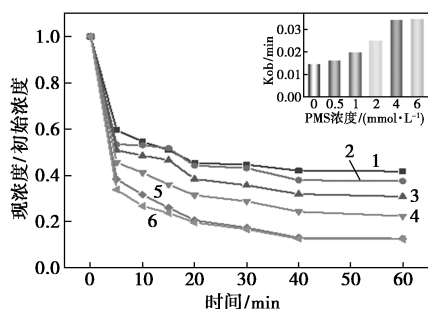
2.2.2 PMS 浓度

如图 6(b) 所示, PMS 浓度的增加可大幅度提高体系的催化降解效率, 反应速率常数 K_{obs} 从 $0.014\ 5\ \text{min}^{-1}$ 增至 $0.034\ 7\ \text{min}^{-1}$, 降解效率从原来不投加 PMS 的

58.2% 提高到 87.5%。这种现象可以解释为随着 PMS 浓度的提高,有利于激发活性位点,导致体系内产生了更多的活性物种^[21],增强氧化效果。而当 PMS 浓度为 4~6 mM 时,催化降解效率没有明显改变,原因是当过量的 PMS 投加进体系时,体系内会瞬时产生大量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,可能会发生自猝灭反应^[22](式 1、式 2)。



1—0.05 g/L; 2—0.1 g/L; 3—0.2 g/L; 4—0.4 g/L;
5—0.8 g/L; 6—1 g/L
(a) CoFe@NS-800 投加量



1—0 mM; 2—0.5 mM; 3—1 mM; 4—2 mM; 5—4 mM; 6—6 mM
(b) PMS 投加量

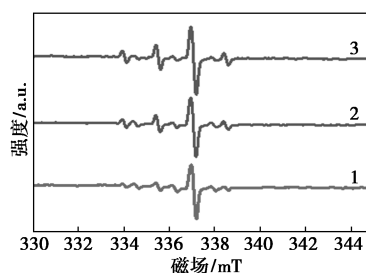
图 6 CoFe@NS-800 和 PMS 不同投加量的浓度随时间的变化图

2.3 CoFe@NS-800 降解机理分析

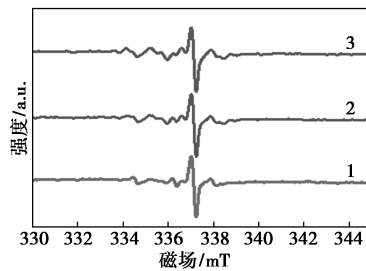
2.3.1 电子顺磁共振(EPR)自由基鉴定

为了进一步确定 CoFe@NS-800/PMS 体系中活性物质的存在,利用 EPR 对体系进行鉴定。采用 5,5 二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)和 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇(TEMP)为体系内的捕获剂,DMPO 在水溶液中鉴定 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,在甲醇溶液中来鉴定 $\text{O}_2^{\cdot-}$,TEMP 在水溶液介质中鉴定 $^1\text{O}_2$,鉴定结果如图 7 所示。图 7(a)、(b)中 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的典型峰被发现,形成 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 、DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、DMPO- $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的加合物,并随着反应时间的增加,峰值在增大,证明 CoFe@NS-800/PMS 体系内有 $\cdot\text{OH}$ 、

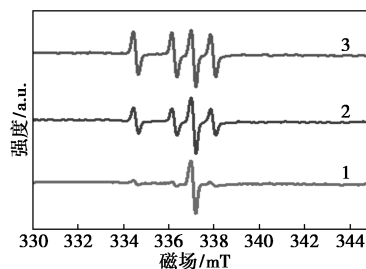
$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的产生^[23]。通过图 7(c)可以看出,加入 TEMP 捕获剂后,在 10 min 内,形成的 TEMP- $^1\text{O}_2$ 加合物,峰的信号强度明显强于加入 DMPO 捕获剂所捕获的自由基的峰强度。综上所述,在整个降解体系内,自由基($\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$)与非自由基($^1\text{O}_2$)都有产生,但在这个体系中贡献最大的为非自由基($^1\text{O}_2$)。



(a) $\cdot\text{OH}/\text{SO}_4^{\cdot-}$



(b) $\text{O}_2^{\cdot-}$



(c) $^1\text{O}_2$

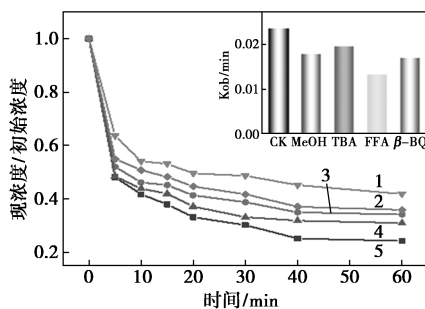
1—0 min; 2—5 min; 3—10 min

图 7 EPR 光谱图

2.3.2 自由基猝灭实验

根据之前的报道,催化剂活化 PMS 可以产生多种活性物质,例如 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$,为了进一步确定 CoFe@NS-800/PMS 体系当中自由基的类型,进行了自由基的猝灭实验(图 8),以 MeOH、TBA、FFA、 β -BQ 作为自由基的鉴定剂。MeOH 常用于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 的主要猝灭剂,TBA 主要作为 $\cdot\text{OH}$ 的主要猝灭剂,对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 敏感性较弱,FFA、 β -BQ 分别作为 $^1\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 鉴定剂。从图中可以看出,FFA 对降解具有明显的抑制作用,添加 MeOH 和 TBA 后降解效率分别从原来 75.8% 下降到 65.9% 和 69.1%,反应

速率常数 K_{obs} 从 0.0236 min^{-1} 分别下降至 0.0179 min^{-1} 和 0.0195 min^{-1} , 表明在催化的过程中有 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 并且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的抑制效果比 $\cdot\text{OH}$ 明显。当加入 FFA 和 $\beta\text{-BQ}$, 降解效率分别下降至 55.2% 和 64.2%, K_{obs} 分别下降至 0.0133 min^{-1} 和 0.0171 min^{-1} , 说明在催化氧化的过程中也有 $^1\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的产生, FFA 的抑制作用强于其他淬灭剂, 即在体系中起重要作用的是 $^1\text{O}_2$, 这与 EPR 自由基鉴定实验结果一致。

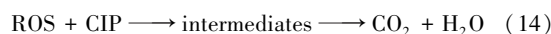
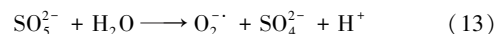
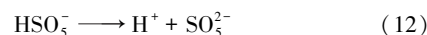
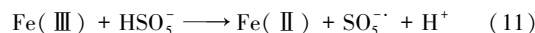
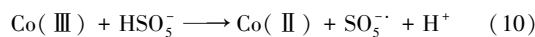
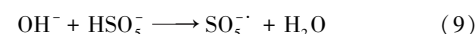
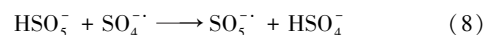
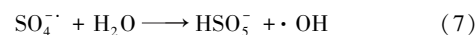
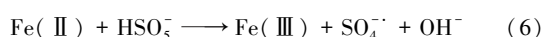
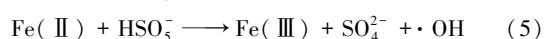
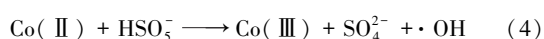
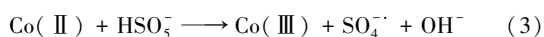


1—FFA; 2— $\beta\text{-BQ}$; 3—MeOH; 4—TBA; 5—CK

图8 自由基淬灭

2.3.3 活化机理

基于上述实验数据分析, 对整个体系提出合理的活化机理。根据 BET 结果以及 SEM-Mapping 分析可知, 拥有较大比表面积和孔隙结构的 CoFe@NS-800 里面具有丰富的双金属, 这样能有效的促进 Fe(II) 和 Co(II) 之间的电子转移, 激活 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ (式 3~9) [24], 为了使体系内实现循环, 则高价态的金属 Fe(III) 和 Co(III) 必须被 HSO_5^- 还原 (式 10~11) [25], 由于 Co(III)/Co(II) 具有比 $\text{HSO}_5^-/\text{SO}_4^{\cdot-}$ 高的氧化还原电位, 因此 HSO_5^- 能将 Co(III) 转化为 Co(II), 在循环内, Fe(III) 可以被 PMS 还原成 Fe(II), 还原反应中存在许多自由电子, 这些电子又可以转移到 PMS 之上, 达到体系内 Fe(III) 的再生能力, 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 实现系统内循环。根据自由基的淬灭实验可知, 在 CoFe@NS-800 体系中产生了一定量的 $\text{O}_2^{\cdot-}$, SO_5^{2-} 与 H_2O 反应生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ (式 12~13)。通过表征发现, NS-800 表面含有大量的含氧官能团, 作为催化剂载体, 可以激活 PMS 产生大量的活性物种, 活性物质能够攻击各种产物, 最终将 CIP 矿化为 CO_2 和 H_2O (式 14)。



2.4 催化剂性能评估

2.4.1 总有机碳(TOC)测定

为了测定催化剂的矿化程度, 采用 TOC 对体系中的总有机碳进行评价。图 9 显示了 0~240 min 内 CoFe@NS-800/PMS 体系中 TOC 随时间的变化关系, 配制 50 mg/L、40 mL 的 CIP 溶液, 体系中催化剂投加量为 0.2 g/L, PMS 为 2 mM。经检测, 反应前体系中 TOC 的浓度为 49.8 mg/L, 随着反应进行 30 min 后, TOC 下降了 10.7 mg/L, 矿化率为 21%, 经过 240 min 后, 体系中 TOC 浓度为 26.6 mg/L, 矿化率迅速提高到 47%。TOC 的结果表明, CoFe@NS-800/PMS 体系对 CIP 的矿化程度效果明显, 在短时间内, 能将接近一半的 CIP 转化为 CO_2 和 H_2O 等无机分子。

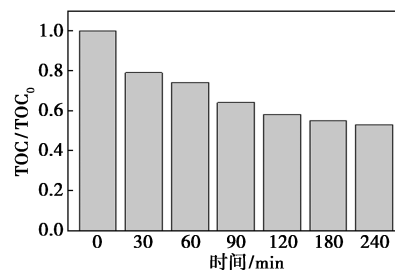
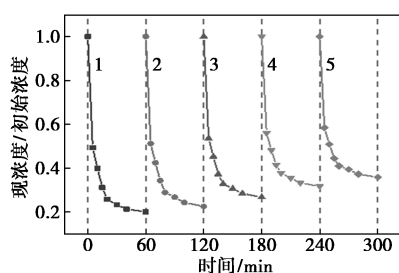


图9 CIP 矿化率

2.4.2 循环性能评价

在实际水体当中, 通常采用对环境友好、循环利用价值大的功能材料。为了考虑经济成本, 催化剂的循环利用显得尤为重要, 因此对 CoFe@NS-800 催化剂材料进行 5 次回收利用试验, 如图 10 所示, 经过 5 次循环后, 降解率从 89.9% 仅下降到 64.1%, 降解率下降原因一方面可能在于 CIP 在降解的过程中, 产生的中间产物占据了 CoFe@NS-800 的活性位点, 导致活化能力降低, 另一方面可能在于每经过一次循环后, 对催化剂进行洗涤和干燥, 导致催化剂表面的活性物质可能顺带滤出液流失。尽管如此, 对 CIP 的降解效果也高于不使用 PMS 的体系, 表明 CoFe@NS-800 具有较强的稳定性, 从而有利于催化剂的循环使用, 节约经济成本。



1—1次循环;2—2次循环;3—3次循环;
4—4次循环;5—5次循环

图 10 催化剂循环利用对催化能力的影响

3 结论

综上所述,通过对原始生物炭的改性并在此基础上进行铁钴双金属的负载,制备出新型催化剂 CoFe@NS-800,通过对新型材料的形貌特征,孔隙结构等性质分别进行表征,搭建高级氧化体系平台,探讨对 CIP 的降解性能,阐释降解机理。

(1) 采用 SEM-Mapping、BET、XRD、XPS 和 FT-IR 等技术对催化剂进行表征,通过结果表征分析可知,经过硫脲改性的生物炭引入富含大量的外源官能团(氨基、巯基),增大比表面积,利于铁钴金属的负载,并且通过 SEM-Mapping 显示,Fe、Co 均匀分布在 NS-800 中,表明负载成功。

(2) 在不同环境下考察对 CIP 降解性能。在催化剂投加量为 0.8 g/L、在弱碱性条件下表现出优异的降解性能。CoFe@NS-800/PMS 在降解 CIP 过程中产生了 4 种自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$),4 种自由基对体系均有贡献作用,但通过自由基淬灭实验以及 EPR 自由基捕获,其中 $^1\text{O}_2$ 对体系起着主要的贡献作用。

(3) 利用矿化率和循环实验评判材料稳定性和实用性。经过 240 min 后,矿化率达到 47%,并且经过 5 次循环后,CoFe@NS-800/PMS 降解率仍然能达到 64.1%,说明催化剂材料活化 PMS 在整个体系内比较稳定,节约经济成本。

参考文献

[1] Huang Y, Nengzi L C, Zhang X, *et al.* Catalytic degradation of ciprofloxacin by magnetic CuS/Fe₂O₃/Mn₂O₃ nanocomposite activated peroxydisulfate: Influence factors, degradation pathways and reaction mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124274.

[2] Sayed M, Khan J A, Shah L A, *et al.* Solar light responsive poly(vinyl alcohol)-assisted hydrothermal synthesis of immobilized TiO₂/Ti film with the addition of peroxydisulfate for photocatalytic

degradation of ciprofloxacin in aqueous media: A mechanistic approach [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(1): 406-421.

- [3] Cheng D M, Feng Y, Liu Y W, *et al.* Quantitative models for predicting adsorption of oxytetracycline, ciprofloxacin and sulfamerazine to swine manures with contrasting properties [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 634: 1148-1156.
- [4] Wang J L, Zhuan R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 701: 135023.
- [5] Du J K, Wang Y, Faheem, *et al.* Synergistic degradation of PNP via coupling H₂O₂ with persulfate catalyzed by nano zero valent iron [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(35): 20323-20331.
- [6] 王俊辉, 陆彩妹, 李泽华, 等. 磁性氮掺杂杉木屑生物炭活化过一硫酸盐降解左氧氟沙星 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(11): 6383-6394.
- [7] Shen M, Huang Z, Luo X, *et al.* Activation of persulfate for tetracycline degradation using the catalyst regenerated from Fenton sludge containing heavy metal: Synergistic effect of Cu for catalysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 396: 125238.
- [8] Fang Y, Liu Q, Song Y, *et al.* Highly efficient *in-situ* purification of Fe(II)-rich high-arsenic groundwater under anoxic conditions: Promotion mechanisms of PMS on oxidation and adsorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139915.
- [9] Yuan C, Dai Y D, Chen Y C. Analysis of electric field efficacy and remediation performance of triclosan contaminated soil by Co-Fe/al oxidation electrodes coupled with peroxydisulfate (PMS) in an ECGO system with diversified electrode configurations [J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 135841.
- [10] Zhang X, Sun P, Wei K, *et al.* Enhanced H₂O₂ activation and sulfamethoxazole degradation by Fe-impregnated biochar [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123921.
- [11] Zhou R, Liu S, He F, *et al.* Alkylpolyglycoside modified MnFe₂O₄ with abundant oxygen vacancies boosting singlet oxygen dominated peroxydisulfate activation for organic pollutants degradation [J]. *Chemosphere*, 2021, 285: 131433.
- [12] Shen T, Wang P, Hu L, *et al.* Adsorption of 4-chlorophenol by wheat straw biochar and its regeneration with persulfate under microwave irradiation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105353.
- [13] Wen X J, Qian L, Lv X X, *et al.* Photocatalytic degradation of sulfamethazine using a direct Z-Scheme AgI/Bi₄V₂O₁₁ photocatalyst: Mineralization activity, degradation pathways and promoted charge separation mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121508.
- [14] Wei J, Liu Y, Li J, *et al.* Adsorption and co-adsorption of tetracycline and doxycycline by one-step synthesized iron loaded sludge biochar [J]. *Chemosphere*, 2019, 236: 124254.
- [15] Li L, Lai C, Huang F, *et al.* Degradation of naphthalene with magnetic bio-char activate hydrogen peroxide: Synergism of bio-char and Fe-Mn binary oxides [J]. *Water Research*, 2019, 160: 238-248.
- [16] Wu H, Feng Q. Fabrication of bimetallic Ag/Fe immobilized on modified biochar for removal of carbon tetrachloride [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 54: 346-357.

- [12] Shen L, Wang W, Li T, *et al.* Powdered activated coke for COD removal in the advanced treatment of mixed chemical wastewaters and regeneration by Fenton oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371: 631–638.
- [13] Wang S F. Tentative researches on regeneration of active carbon using ultrasonic method [J]. *China Water Wastewater*, 1998, 14(2): 24.
- [14] Margeta D, Grcic I, Papic S, *et al.* Impact of ultrasound application on oxidative desulphurization of diesel fuel and on treatment of resulting wastewater [J]. *Environmental Technology*, 2016, 37: 293–299.
- [15] Ma L, Wu Z M, He M Y, *et al.* Experimental study on fenton oxidation regeneration of adsorbed toluene saturated activated carbon [J]. *Environmental Technology*, 2022, 43: 524–533.
- [16] 王小平, 肖鹤. Fenton 氧化在废活性炭再生中的应用研究 [J]. *应用化工*, 2019, 48(11): 2632–2635.
- [17] Wang X D, Li L H, Zhang J S, *et al.* Preparation of $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ and its Fenton-Like photocatalytic properties [J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University*, 2021, 41(2): 32–36.
- [18] 陈妹琼, 郭文显, 肖红飞, 等. 柚子皮基多孔炭的制备及其电容性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2021, 49(2): 227–230.
- [19] Wang S H, Zu Y, Qin Y C, *et al.* Fabrication of effective desulfurization species active sites in the CeY zeolites and the adsorption desulfurization mechanisms [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(1): 52–62.
- [20] Danmaliki G I, Saleh T A, *et al.* Effects of bimetallic Fe-Ce nanoparticles on the desulfurization of thiophenes using activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 914–927.
- [21] Zhang T T, Yang Y L, Li X, *et al.* Adsorption characteristics of chloramphenicol onto powdered activated carbon and its desorption performance by ultrasound [J]. *Environmental Technology*, 2021, 42: 571–583.
- [22] Lv L, Hu Z, An N, *et al.* A green and sustainable organic molecule electrode prepared by fluorenone for more efficient energy storage [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 377: 138088–138100.
- [23] Liu C, Sun Y, Wang D, *et al.* Performance and mechanism of low-frequency ultrasound to regenerate the biological activated carbon [J]. *Ultrason Sonochem*, 2017, 34: 142–153.
- [24] 姜楠, 李冲, 李娜, 等. 气-液混合脉冲放电耦合芬顿反应再生吸附苯酚的活性炭 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2023, 39(5): 1142–1152.
- [25] Ali N, Fatemeh M, Elham D. Efficiency of ultrasonic process in regeneration of graphene nanoparticles saturated with humic acid [J]. *Desalin Water Treat*, 2017, 70: 290–293.
- [26] 陈焕利, 邢宝林, 谌伦建, 等. 有机膨润土对模拟废水中苯酚的吸附特性 [J]. *化工进展*, 2017, 36(2): 735–741.
- [27] Jing G H, Zhou Z M, Lei S, *et al.* Ultrasound enhanced adsorption and desorption of chromium(VI) on activated carbon and polymeric resin [J]. *Desalination*, 2011, 279: 423–427.
- [28] Li G M. Establish of Sono-Fenton-Like processes and investigation of the catalytic performances [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [29] Bagal, Manisha V, Gogate, *et al.* Sonochemical degradation of alachlor in the presence of process intensifying additives [J]. *Separation & Purification Technology*, 2012, 90(18): 92–100.
- [30] Heckert E G, Seal S, Self W T. Fenton-like reaction catalyzed by the rare earth transition metal cerium [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(13): 5014–5019.
- [31] Bremner D H, Molina R, Martinez F. Degradation of phenolic aqueous solutions by high frequency sono-Fenton systems ($\text{US-Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15-H}_2\text{O}_2$) [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2009, 90(3): 380–388. ■

(上接第 146 页)

- [17] He L, Lv L, Pillai S C, *et al.* Efficient degradation of diclofenac sodium by periodate activation using Fe/Cu bimetallic modified sewage sludge biochar/UV system [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 783: 146974.
- [18] Wu J, Xu Y, Wu P, *et al.* Effects of different dissolved organic matter on peroxydisulfate activation over Co-Fe binary metal: Experiments and density functional theory [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 137770.
- [19] Li Z, Sun Y, Yang Y, *et al.* Biochar-supported nanoscale zero-valent iron as an efficient catalyst for organic degradation in groundwater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121240.
- [20] Han S, Xiao P. Catalytic degradation of tetracycline using peroxydisulfate activated by cobalt and iron co-loaded pomelo peel biochar nanocomposite: Characterization, performance and reaction mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 287: 120533.
- [21] Liu J, Du Y, Sun W, *et al.* A granular adsorbent-supported Fe/Ni nanoparticles activating persulfate system for simultaneous adsorption and degradation of ciprofloxacin [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 28(4): 1077–1084.
- [22] Yang S, Yang X, Shao X, *et al.* Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 659–666.
- [23] Cheng X, Guo H, Li W, *et al.* Metal-free carbocatalysis for persulfate activation toward nonradical oxidation: Enhanced singlet oxygen generation based on active sites and electronic property [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125107.
- [24] Hu Q, Cao J, Yang Z, *et al.* Fabrication of Fe-doped cobalt zeolitic imidazolate framework derived from $\text{Co}(\text{OH})_2$ for degradation of tetracycline via peroxydisulfate activation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259: 118059.
- [25] Li X, Hou T, Yan L, *et al.* Efficient degradation of tetracycline by CoFeLa-layered double hydroxides catalyzed peroxydisulfate: Synergistic effect of radical and nonradical pathways [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 398: 122884. ■