



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202209108 中图分类号 X703 文献标识码 A

朱建宇, 党清平, 杨帆, 等. MnFeCu-LDHs 活化 PMS 降解氯四环素的效能及机制[J]. 环境工程学报, 2022, 16(12): 3895-3905. [ZHU Jianyu, DANG Qingping, YANG Fan, et al. Degradation efficiency and mechanism of chlortetracycline by activation of peroxymonosulfate via MnFeCu-LDHs[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(12): 3895-3905.]

MnFeCu-LDHs 活化 PMS 降解氯四环素的效能及机制

朱建宇¹, 党清平², 杨帆³, 李军³, 吴嘉平^{1,✉}, 田亚军^{3,†}

1. 浙江大学海洋学院, 舟山 316021; 2. 中国市政工程华北设计研究总院有限公司, 天津 300074; 3. 浙江工业大学环境学院, 杭州 310014

摘要 针对污水处理厂尾水中抗生素等生物难降解有机物频繁检出的问题, 采用相对绿色、低毒性的过渡金属元素制备了锰铁铜类水滑石 (MnFeCu-LDHs), 并将其用于活化过一硫酸盐 (PMS) 降解氯四环素 (CTC)。探究了初始 pH、反应温度、催化剂和 PMS 投量对 CTC 降解效能的影响规律, 通过化学捕获和淬灭实验确定了活性氧物种 (ROS) 的种类与贡献, 并对反应前后的催化剂进行理化性质表征且考察了催化剂稳定性。结果表明, 在初始 pH 为 7、反应温度为 298 K、催化剂及 PMS 投加量均为 0.2 g·L⁻¹ 条件下, 反应 5 min 后 CTC 去除率达到 80.88%, 30 min 去除率达到 91.18%, 同时, 随着初始 pH 和温度的提高, CTC 的降解效果得到明显增强; ROS 淬灭实验和 EPR 捕获实验结果证实了在该体系中, ·OH、SO₄^{·-}、¹O₂ 均参与了 CTC 的降解, 贡献度最高的是 ¹O₂, 其次是 ·OH 和 SO₄^{·-}; 基于反应前后 XPS 光谱对比分析, 发现 MnFeCu-LDHs 活化 PMS 过程稳定性较好, 此外该催化剂在重复使用 5 次后, CTC 的 30 min 去除率仍达到 73.61%。因此, 本研究可为 SR-AOPs 应用于控制水环境抗生素类污染提供新思路。

关键词 MnFeCu-LDHs; 过一硫酸盐; 高级氧化技术; 氯四环素; 氧化降解

近年来, 污水处理后作为再生水回用逐渐得到重视。2021 年, 国家发布《关于推进污水资源化利用的指导意见》指出, 污水经无害化处理达到特定水质标准后, 可作为再生水用于居民生活、生态补水、回灌地下水等。但诸多研究表明, 再生水中仍能频繁检出微量抗生素等难降解有机污染物, 呈现浓度低、高稳定性、高毒性和易生物富集等特性, 进入水环境可诱导环境菌群产生抗药性, 甚至导致超级抗药细菌的出现, 对人体和生态环境产生巨大的潜在风险^[1-4]。开发经济高效的污水中抗生素等微量污染物的去除技术, 仍是目前污水处理领域亟需解决的重要问题之一。

高级氧化技术 (advanced oxidation processes, AOPs) 能够产生具有强氧化力的活性物种, 可以高效降解去除上述微量高风险有机物, 近年来引起了广泛的关注^[5-6]。其中, 基于过硫酸盐 (PMS) 或过二硫酸盐 (PDS) 活化的高级氧化技术所产生的硫酸根自由基 (SO₄^{·-})、羟基自由基 (·OH)、单线态氧 (¹O₂) 等 ROS, 具有广谱的难降解有机污染物去除能力, 且活化方法较为简单, 较之芬顿体系表

收稿日期: 2022-09-19; 录用日期: 2022-11-11

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目 (LQ22E080027); 国家自然科学基金资助项目 (42107411)

第一作者: 朱建宇 (1998—), 男, 硕士研究生, 22034116@zju.edu.cn; ✉通信作者: 吴嘉平 (1962—), 男, 博士, 教授, sgyx0429@163.com; 责任作者: 田亚军 (1991—), 男, 博士, 讲师, tianyajun@zjut.edu.cn

现出较大优势^[7]。在众多活化 PMS 的方法中, 过渡金属因其运行成本低、效率高而被广泛使用^[8-9]。其中, 钴 (Co) 被认为是最有效的 PMS 活化金属^[10-11], 然而, 在 PMS 活化过程中, Co^{2+} 的浸出对人体健康和生态环境构成了严重威胁, 因为 Co^{2+} 即使在非常低的浓度下也具有高毒性和潜在致癌性^[12-13]。因此, 寻求绿色的过渡金属制作高效催化剂, 对基于过硫酸盐活化的高级氧化技术发展尤为重要。

类水滑石 (layered double hydroxide, LDHs) 又称层状双金属氧化物, 是一类阴离子插层的二维层状无机材料, 具有层板元素和层间阴离子种类可变、比例可调、金属阳离子均匀分散等特性, 在多相催化中具有广阔的应用前景。有研究^[14]表明, LDHs 可高效活化 H_2O_2 的过氧键 (O—O), 产生 $\cdot\text{OH}$, 据此推测 PMS 中的 O—O 键亦可以被 LDHs 活化。然而 LDHs 用于活化 PMS 虽取得一些研究进展, 但目前研究多集中于 Co 系二元 LDHs, 如 ZHAO 等^[9]对 CoMn-LDHs 活化 PMS 降解有机染料进行了研究, 发现 CoMn-LDHs 具有优异的催化活性。然而, Co 系 LDHs 活化 PMS 仍难以避免 Co^{2+} 浸出, 造成严重的二次污染问题; 而 Mn 作为 Co 的替代性元素对 PMS 的活化效能仍有待提高。有研究^[15]表明, 多金属掺杂可有效提高催化材料活化 PMS 过程中的电子传递效率, 提高催化剂的催化活性, 实现高效、绿色活化 PMS 降解抗生素等难降解有机物。然而, 抗生素类微量有机物与多金属掺杂的多元 LDHs 表面吸附态 PMS 之间是否存在直接电子传递作用, 并实现对这类难降解有机物的高效降解, 目前仍鲜有报道。

本研究以氯四环素 (chlortetracycline, CTC) 为研究对象, 通过水热法制备了绿色、高效的催化剂 MnFeCu 三元类水滑石, 且将其用于活化 PMS 以降解 CTC, 分别使用扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM)、X 射线粉末衍射 (X ray diffractometer, XRD) 及 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 等分析手段对催化剂的形貌和结构进行了表征和分析; 考察了 CTC 浓度、催化剂和 PMS 投加量、初始 pH 及温度对 CTC 降解效能的影响; 对降解过程中产生的各类活性物种进行了淬灭实验及 EPR 捕获, 探明了活性物种的产生情况及其在 CTC 降解过程中的贡献, 以揭示 CTC 的降解机制。对活化 PMS 前后的催化剂理化性质进行对比分析, 结合催化剂回收再利用过程中 CTC 的降解效能, 评估了催化剂的循环稳定性。本研究结果以期水环境中抗生素的去除提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

氯四环素 (CAS, 64-72-2)、四水硝酸锰 (CAS, 20694-39-7)、三水硝酸铜 (CAS, 10031-43-3)、九水硝酸铁 (CAS, 7782-61-8)、对苯醌 (CAS, 105-51-4)、糠醇 (CAS, 98-00-0) 购自上海 Aladdin 公司。盐酸 (CAS, 7647-01-0)、氢氧化钠 (CAS, 1310-73-2)、碳酸钠 (CAS, 497-19-8)、叔丁醇 (CAS, 75-65-0)、无水乙醇 (CAS, 64-17-5) 购自上海 Macklin 公司。

1.2 催化剂的制备

采用水热法制备 MnFeCu-LDHs, 具体如下: 将 1 mmol 硝酸铁、1 mmol 硝酸锰和 2 mmol 硝酸铜溶解于 100 mL 去离子水中, 超声分散 30 min 后得到锰铁铜摩尔比 1:1:2 的金属混合溶液, 置于 250 mL 分液漏斗中。将 0.035 mol 氢氧化钠与 0.015 mol 碳酸钠溶解于 100 mL 去离子水中, 超声分散 30 min。在剧烈搅拌条件下, 将金属混合溶液以 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度缓慢滴入制备好的碱液中, 滴加过程严格控制 pH 至 10 ± 0.1 。将所得到的悬浊液置于水热反应釜中, $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 16 h。取出后用无水乙醇及去离子水反复离心洗涤, 直至上清液 pH 至中性。将得到的产物置于真空干燥箱中 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h 后取出研磨, 保存备用。

1.3 催化剂的表征

使用 SEM、XRD 等对合成的三元类水滑石的表面形貌、晶型等进行表征。同时, 使用 XPS 对

反应前后三元类水滑石进行表征, 比较反应前后元素价态的转化, 并结合循环稳定性实验分析催化剂的稳定性。

1.4 CTC 的催化降解实验

在未改变反应条件的情况下, 均按照以下反应条件进行实验: 在 25 °C、初始 pH=7 的条件下, 投加 40 mg 催化剂于 200 mL 10 mg·L⁻¹ 的 CTC 溶液中, 使催化剂浓度为 0.2 g·L⁻¹。在黑暗条件下使用磁力搅拌器搅拌 30 min, 使催化剂达到吸附解吸平衡, 以排除吸附对催化降解速率的影响。往体系中投加 40 mg PMS, 使其浓度也达到 0.2 g·L⁻¹, 分别在 2.5、5、10、15、20 及 30 min 取样后在 30 s 内过 0.22 μm 微孔滤膜, 使用紫外分光光度计在 356 nm 波长处测得吸光度, 进而计算出 CTC 剩余浓度^[16-17]。

需要说明的是, 在探究各影响因素对 CTC 的降解影响实验中, 均采用单因素控制变量法进行研究。在探究 CTC 初始浓度的影响实验中, 分别改变 CTC 质量浓度至 5、20、30 及 40 mg·L⁻¹, 其余变量保持不变; 在探究催化剂投加量的影响实验中, 分别改变催化剂投加量至 0.05、0.1、0.3 及 0.4 g·L⁻¹, 其余变量保持不变; 在探究 PMS 投加量的影响实验中, 分别改变 PMS 投加量至 0.05、0.1、0.3 及 0.4 g·L⁻¹, 其余变量保持不变; 在探究 pH 的影响实验中, 分别改变 pH 至 4、6、8 和 10, 其余变量保持不变; 在探究温度的影响实验中, 分别改变温度至 35、45 和 55 °C, 其余变量保持不变。

同时, 为了考察催化剂的循环稳定性, 将反应后的反应液倒入离心管中, 洗涤剂为去离子水及无水乙醇, 使用高速离心机在 8 000 r·min⁻¹ 下进行离心洗涤, 在去离子水及无水乙醇各洗涤两次后放入 55 °C 真空干燥箱中干燥 24 h。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

为了探究类水滑石的结构形貌, 对所有材料采用 SEM 进行分析(图 1(a)~(b)为 SEM 扫描电镜图像)。其中花瓣状是 LDHs 的典型形态^[18], 可以看到 MnFeCu-LDHs 具有相对平整的氢氧化物层表面和明显的叠层结构。图 1(c)~(f)是 SEM 图像中各元素的映射图像。可见复合材料中含有 O、Mn、Fe、Cu 元素, 进一步说明 MnFeCu-LDHs 具有较为均匀的层状结构。由此可以初步判断, 通过水热法成功合成了 MnFeCu-LDHs 复合材料。

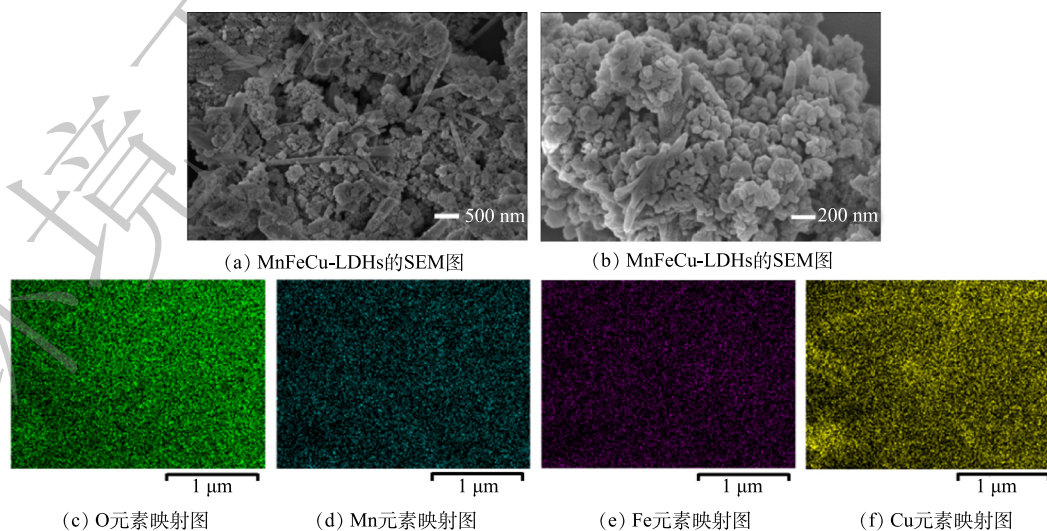


图 1 MnFeCu-LDHs 的 SEM 与图像及元素映射图

Fig. 1 SEM and TEM images, EDS-mapping of MnFeCu-LDHs

图2为所合成 MnFeCu-LDHs 的 XRD 图谱。在 2θ 为 11.11° 、 22.82° 、 34.57° 和 60.30° 处的特征峰，分别对应于类水滑石 (003)、(006)、(009) 和 (110) 晶面^[19]。所得图像基线平稳，峰型窄且尖锐，进一步表明合成了结晶度良好的 MnFeCu-LDHs。

2.2 MnFeCu-LDHs/PMS 对 CTC 的去除效能

在反应温度为 25°C ，初始 $\text{pH}=7$ ，催化剂投加量 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，PMS 投加量 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 CTC 质量浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下，考察了 MnFeCu-LDHs 活化 PMS 降解 CTC 的效果 (图3)。结果表明，PMS 对 CTC 存在一定的降解能力，但其 30 min 降解率只有 34.1%，这可能是由于 PMS 本身具有一定的氧化能力，且在水中只会产生少量的 $\cdot\text{OH}$ ^[20]。而在添加 MnFeCu-LDHs 作为催化剂的条件下，CTC 浓度在 2.5 min 内便迅速下降，去除率达到 78.68%，30 min 内去除率则达到 91.18%。由此可见，MnFeCu-LDHs 可有效活化 PMS，产生的多种活性物种对 CTC 可实现高效降解。进一步改变 MnFeCu-LDHs 投加量至 0.05、0.1、0.3、0.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，PMS 投加量保持 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 不变，可以看出，当催化剂质量浓度从 $0.05\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，CTC 的催化降解效率得到明显提高，2.5 min 时去除率达 78.68%，30 min 时去除率升高到 91.18%。这是由于较高浓度的催化剂可为 PMS 活化提供更多的活性位点，从而进一步增强了 CTC 的降解。然而，当催化剂质量浓度继续增加至 $0.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，降解曲线十分的接近，CTC 降解的改善很小，说明该浓度下的 PMS 活化已达到了饱和，PMS 浓度成为了 CTC 催化降解的限速步骤。

2.3 MnFeCu-LDHs/PMS 体系反应条件对 CTC 去除效能的影响

1) CTC 初始浓度的影响。改变 CTC 质量浓度至 5、20、30、40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，催化剂、PMS 投加量保持 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 不变，初始 pH 为 7，反应温度 25°C ，探究 CTC 初始浓度对反应体系中自身去除率的影响。如图4所示，当 CTC 质量浓度从 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升至 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，去除率达到最高，30 min 去除率达到 91.2%；继续升高 CTC 浓度时，30 min 去除率则逐步下降，说明特定浓度的催化剂和 PMS 浓度下，MnFeCu-LDHs/PMS 体系产生的活性物种有限，高浓度的 CTC 不足以被充分氧化降解。

2) PMS 投加量的影响。改变 PMS 投加量

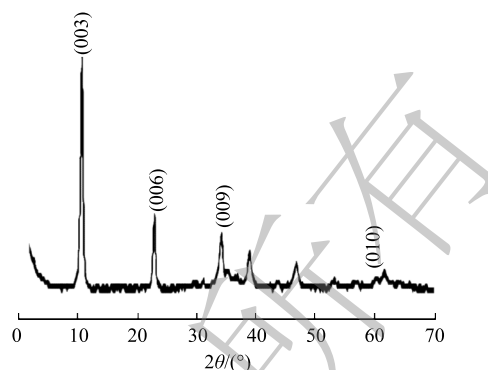


图2 MnFeCu-LDHs 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of MnFeCu-LDHs

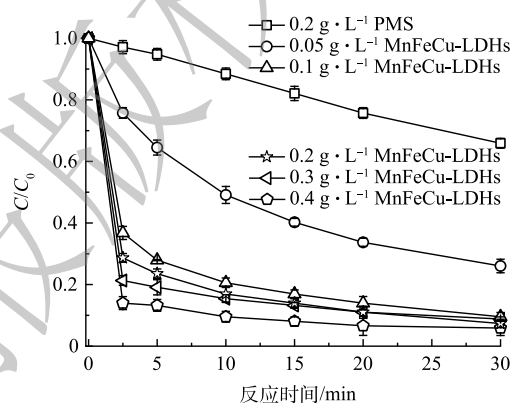


图3 MnFeCu-LDHs 活化 PMS 降解 CTC 效果图
Fig. 3 Degradation efficiency of CTC by PMS activation with MnFeCu-LDHs

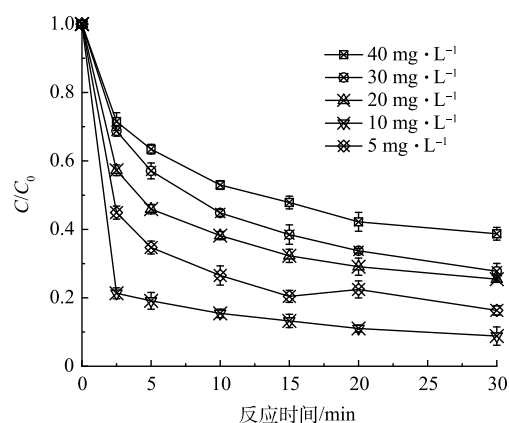


图4 CTC 初始浓度对降解效率的影响
Fig. 4 Effects of CTC concentration on degradation efficiency

至 0.05、0.1、0.3、0.4 g·L⁻¹, 其余各条件保持不变, 探究 PMS 投加量对 CTC 降解的影响。如图 5 所示, 总体来看改变 PMS 投加量对 CTC 30 min 去除率影响不大。当 PMS 投加量由 0.05 g·L⁻¹ 增加到 0.1 g·L⁻¹ 时, CTC 降解效果有着一定程度的增加, 但继续增加 PMS 浓度时, CTC 的降解效果反而出现了削弱。这可能是由于随着 PMS 浓度的提高, 引发了 PMS 自淬灭反应, 多余的 PMS 与 SO₄^{·-} 和 ·OH 生成 SO₅^{·-} (式 (1)~式 (2)), 而这是一种较弱的氧化剂, 氧化还原电位仅为 1.1 V, 导致 CTC 降解效率降低^[21-22]。

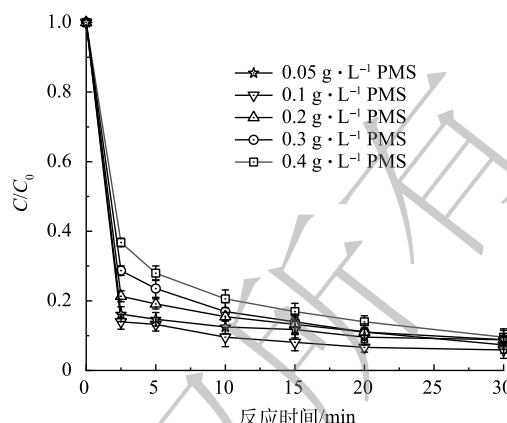


图 5 PMS 投加量对降解效率的影响

Fig. 5 Effects of PMS dosage on CTC degradation efficiency



3) 初始 pH 的影响。其余各条件保持不变, 改变初始 pH(4~10) 探究 pH 对反应体系中 CTC 降解效能的影响。如图 6 所示, 在碱性条件下, 锰铁铜水滑石对 CTC 的催化降解有着更好的效果。这是由于碱性条件下, OH⁻ 可以加速 HSO₅⁻ 的分解; 此外, OH⁻ 可以与 SO₄^{·-} 反应生成 ·OH, 其在碱性条件下是一种非选择性的氧化性自由基^[23]。而在酸性条件下, H⁺ 将破坏水滑石的氢氧化物层, 并加速金属的溶解, 同时过量的 H⁺ 可以清除 SO₄^{·-} 和 ·OH (式 (3)~式 (5))。因此, 碱性条件提高了 CTC 的降解效率并抑制了金属的溶解。但即使是在初始 pH 为 4 的条件下, CTC 的 30 min 去除率仍能达到 85.3%, 可见该催化剂良好的催化性能, 这将有效弥补芬顿体系中低 pH 的局限性。

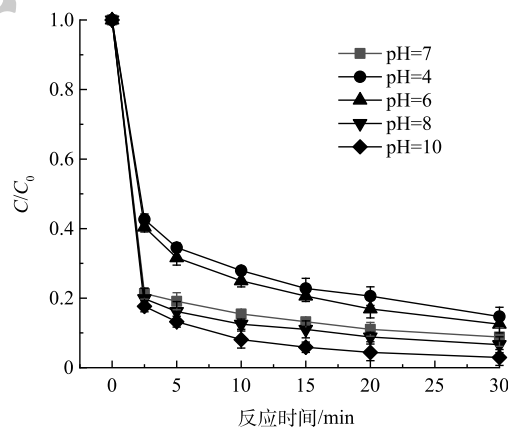


图 6 pH 对降解效率的影响

Fig. 6 Effects of pH on CTC degradation efficiency

4) 不同温度的影响。使用控温磁力搅拌器将反应温度调整至 308、318 和 328 K, 为了更加清晰地展现温度对 CTC 降解的影响情况, 将催化剂投加量降至 0.05 g·L⁻¹, PMS 投加量保持 0.2 g·L⁻¹ 不变, 初始 pH 为 7, 结果如图 7 所示。随着反应温度的增加, CTC 降解速率与去除率均有所增加。对反应过程做动力学分析, 可以得到不同温度下的反应速率常数 k (图 7(b)), 根据阿伦尼乌斯方程 (式 (6)), 通过对 3 个温度下的 $\ln k$ 与 $1/T$ 进行拟合, 可以得到斜率即 E_a/R , 进而计算出锰铁铜水滑石活化 PMS 降解 CTC 的活化能。该化学反应的活化能为 50.3 kJ·mol⁻¹。

$$\ln k = \frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (6)$$

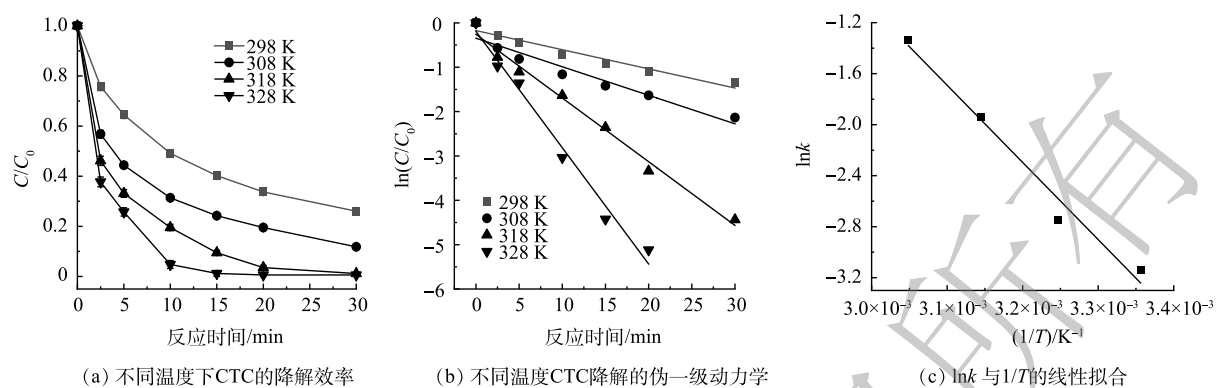


图7 温度对降解效率的影响

Fig. 7 Effects of temperature on CTC degradation efficiency

2.4 MnFeCu-LHDs/PMS 体系对 CTC 的降解机制

为了探明反应体系中活性氧物种的产生情况,使用DMPO捕获 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,甲醇做溶剂,使用TEMP捕获 $^1\text{O}_2$,去离子水做溶剂,混合均匀之后,用毛细管吸取一定量混合液,套上石英管之后,放入EPR样品腔内进行ROS信号测试。通过EPR/ESR分析各活性氧物种的信号特征峰(图8)。结果表明,反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 及 $^1\text{O}_2$ 均有明显的信号特征峰检出。值得注意的是,在加入PMS反应1 min和10 min时,可以观测到较为明显的 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 信号特征峰,而 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 则在反应1 min时信号峰特征明显,在反应10 min时,信号特征峰强度有着明显的减弱,推断 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 不会持续存在,在反应中不占据主导地位。

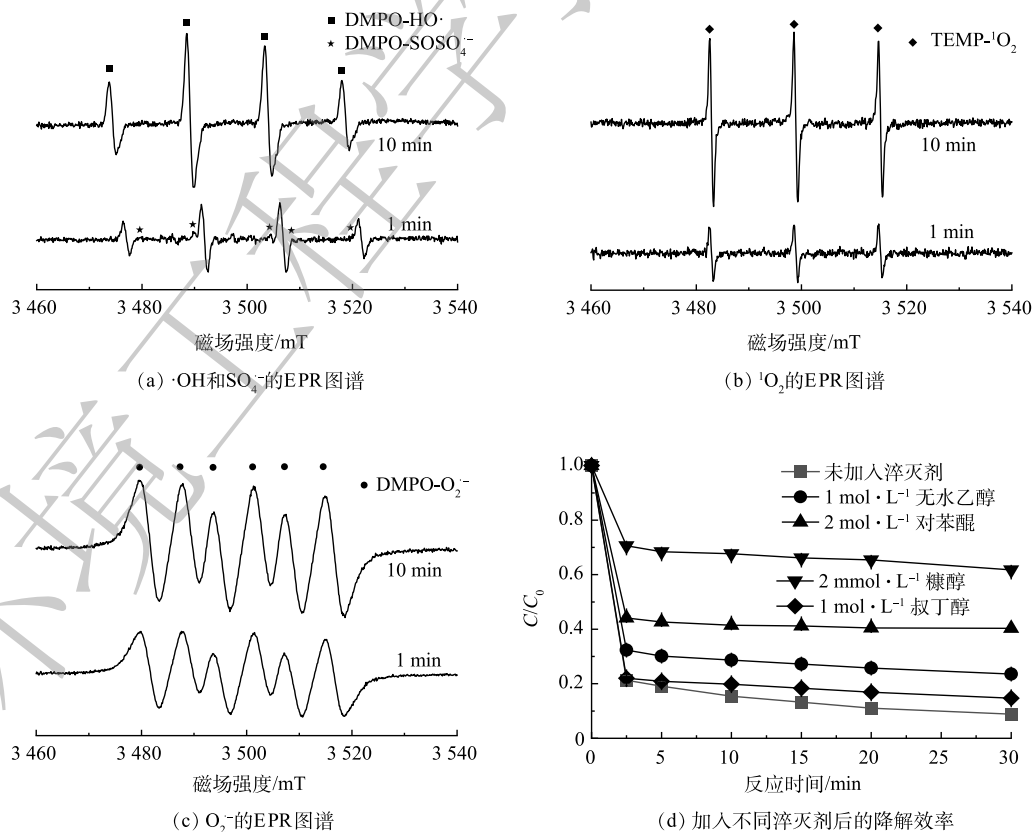


图8 自由基淬灭对CTC降解效果的影响及MnFeCu-LDHs/PMS体系EPR图谱

Fig. 8 Effect of radicals quenching on CTC degradation and EPR spectra of MnFeCu-LDHs/PMS system

为了进一步探明反应体系中各活性物种对 CTC 降解的贡献, 分别加入无水乙醇 (EtOH) 淬灭 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 叔丁醇 (TBA) 淬灭 $\cdot\text{OH}$, 对苯醌 (PBQ) 淬灭 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 糠醇 (FFA) 淬灭 $^1\text{O}_2$ ^[24-25]。如图 8 所示, 加入 4 种淬灭剂后, CTC 的降解率均有不同程度的下降。加入 EtOH 后, 30 min 后 CTC 去除率由未加入淬灭剂的 91.18% 下降到 76.47%, 而加入 TBA 后, 30 min 去除率则下降至 85.29%, 证明了体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 的存在。在 FFA 后, 30 min 去除率下降至 38.24%, 其对降解的抑制效果远高于 EtOH 和 TBA, 证明了该体系中占据主导的是 $^1\text{O}_2$; 此外, 可以看到, PBQ 的加入对 CTC 的降解去除也产生了一定的抑制作用。这是由于 PBQ 清除 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 后, $^1\text{O}_2$ 的生成随之受到影响, 进而表现出抑制作用, 这些均证实了该反应体系 CTC 的降解过程中非自由基反应占主导。

由图 9 中 XPS 图谱可见, MnFeCu-LDHs/PMS 体系中存在二价和三价的锰离子和铁离子以及一价和二价的铜离子, 通过氧化还原反应可以激活 PMS 产生强氧化性物质。可以看出, 反应前后 3 种过渡金属不同价态的含量均发生明显变化, Mn^{2+} 从反应前的 39.67% 下降到反应后的 35.84%, Mn^{3+} 则由 44.9% 增加到 49.28%; Fe^{2+} 从反应前 63.95% 增加到反应后的 64.63%, Fe^{3+} 则从 36.05% 下降到 35.37%; Cu^+ 从反应前的 40.51% 上升到反应后的 44.36%, Cu^{2+} 则从 59.49% 下降到 55.64%。此外, O1s 谱图中晶格氧的含量下降了 2.93%, 证明催化剂表面的含氧基团可能参与了活化反应。通过以上分析, 我们推理出了 MnFeCu-LDHs 活化 PMS 的过程: MnFeCu-LDHs 中的 Mn^{2+} , Mn^{3+} ,

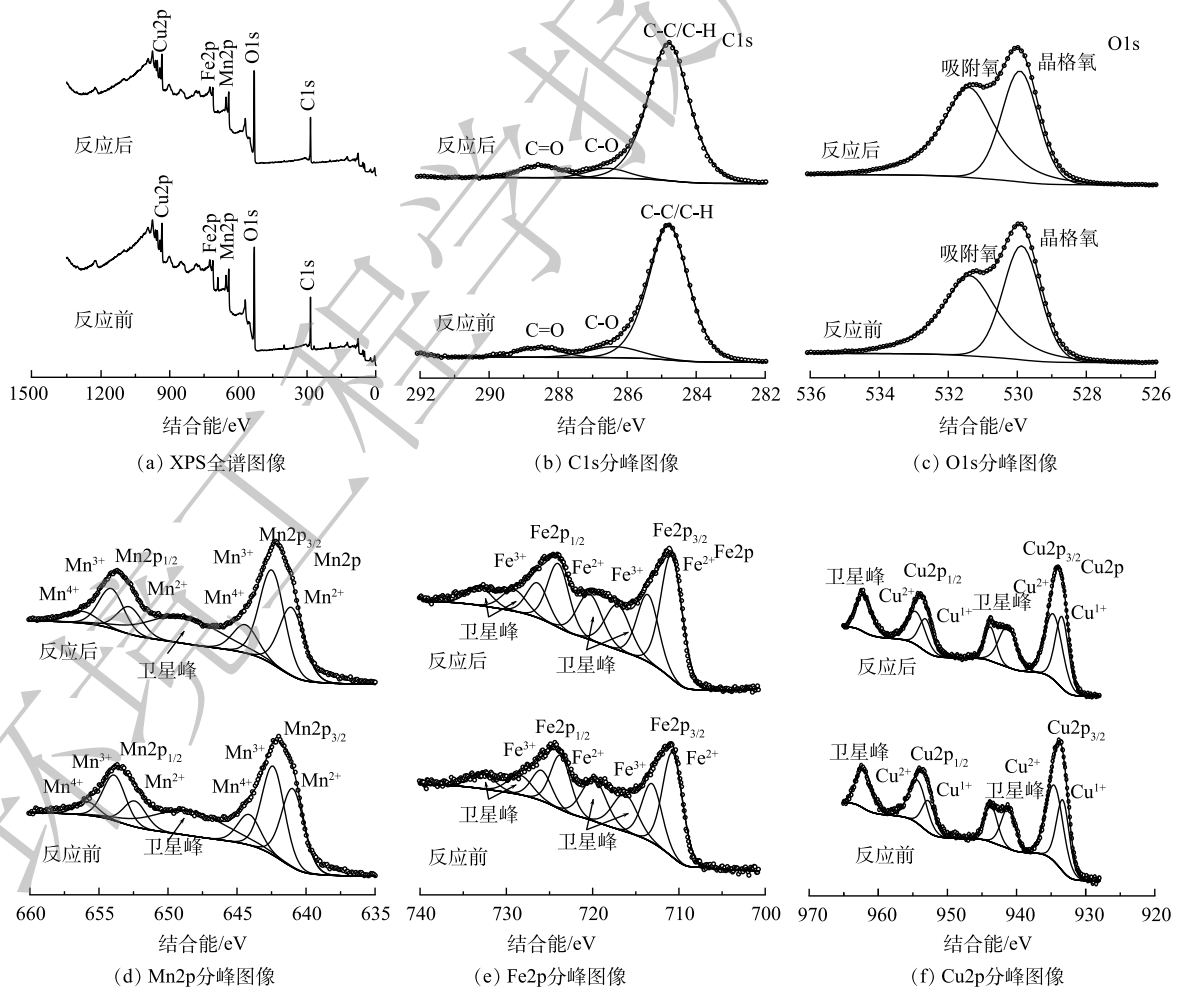
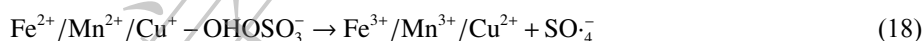
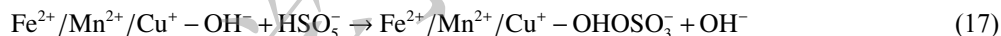
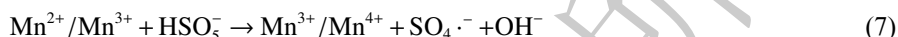


图 9 反应前后锰铁铜类水滑石 XPS 光谱

Fig. 9 XPS spectra of Mn-Fe-Cu LDH before and after reaction.

Fe^{2+} 和 Cu^+ 通过电子转移活化 $\text{PMS}(\text{HSO}_5^-)$ 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (式(7)~式(9)),而 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以与 H_2O 和 OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$ (式(10))^[26-27]。反应后的高价态 Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 可被 HSO_5^- 还原为低价态的金属离子(式(11)),同时由于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 及 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的氧化还原电位分别是1.51V、0.77V、0.34V和0.15V,氧化还原电位间的差异将促进金属离子间的循环(式(12)~式(16)),使多金属间产生协同效应进而提高催化活性^[23]。 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Cu^+ 还会与催化剂表面的 H_2O 和 OH^- 结合,对 PMS 的活化有着促进作用(式(17)~式(18))^[28-30]。 $^1\text{O}_2$ 则可以通过 PMS 分解和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 与 H_2O 反应生成(式(19)~式(20))。由此可见,CTC在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 及 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 几种自由基的共同作用下被降解。



2.5 催化剂的循环稳定性分析

将干燥后的催化剂仔细研磨后用于活化 PMS 降解CTC上述过程重复5次(图10)。随着循环次数的增多,催化剂30 min催化降解效果逐次下降,从第1次的91.18%依次下降至86.11%、82.64%、76.39%及73.61%,这可能是由于金属离子的溶出和催化剂表面残留了部分CTC降解产物,导致了催化降解效率的降低。在重复使用3次后,CTC的10 min降解率仍有70%以上,30 min降解效率仍有80%以上。最终经过5次循环后,CTC 30 min催化降解率仍然有73.61%,表明锰铁铜类水滑石催化剂有着良好的循环稳定性与重复使用性。

2.6 催化剂活化 PMS 机理分析

结合活性物种分析及XPS分析结果,对 MnFeCu-LDHs 活化 PMS 机理进行总结,如图11所示, MnFeCu-LDHs 表面的金属离子通过与 HSO_5^- 间电子的转移,电子转移过程如式7-式20所示,通过电子转移生成了 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$

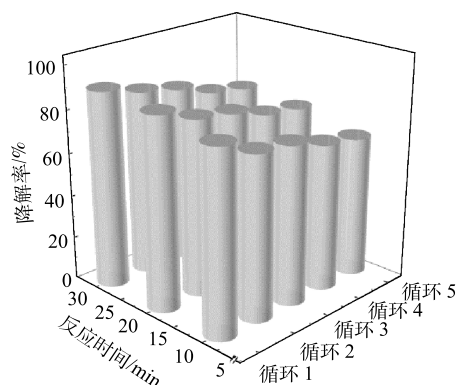


图10 催化剂的循环稳定性

Fig. 10 The reusability of catalyst

等活性氧物种, 这些活性氧物种与 CTC 具有很好的反应活性, 通过与 CTC 发生反应完成对 CTC 的降解, 在此过程产生的几种活性氧物种均不同程度的参与了此过程, 其降解反应以 $^1\text{O}_2$ 的非自由基反应为主。

3 结论

1) 采用水热法成功制备了 MnFeCu-LDHs, 将其应用于活化 PMS 降解 CTC, 发现其具有良好的催化活性, 能够有效去除水环境中的 CTC: 在初始 pH 为 7, 催化剂及 PMS 投加量为 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, CTC 在 30 min 的去除率达到 91.18%。

2) 催化剂在各 pH 条件下都具有较好的应用性, 在碱性条件下, 催化剂对 PMS 的活化效果较好, CTC 的降解效率也较高。同时增大催化剂投加量、升高温度均可强化 CTC 降解效能, 但催化剂投加量超过 $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 强化效果不再显著。此外, 过多的 PMS 浓度将和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 生成 $\text{SO}_5^{\cdot-}$, 氧化能力被削弱。

3) 通过淬灭实验和 EPR 捕获证明了在该体系中, $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $^1\text{O}_2$ 均参与了 CTC 的降解, 贡献度最高的是 $^1\text{O}_2$, 其次为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。

4) 材料表面的不同价态金属离子因氧化还原电位间的差异将促进金属离子间的循环, 使多金属间产生协同效应进而可提高催化活性; 经过 5 次循环使用后, 催化剂对 CTC 仍具有良好的催化降解能力, 说明其具有优良的重复利用性。

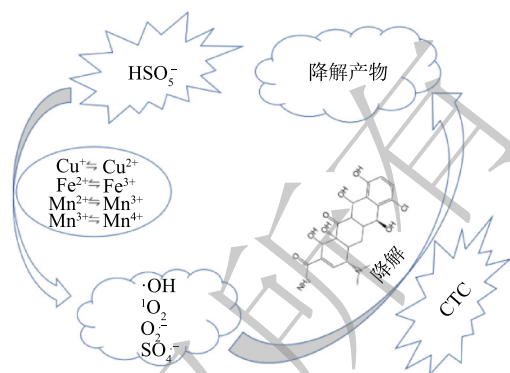


图 11 MnFeCu-LDHs 活化 PMS 降解氯四环素机理示意图

Fig. 11 Mechanism of MnFeCu-LDHs activating PMS to degrade tetracycline

参考文献

- [1] 曲久辉, 赵进才, 任南琪, 等. 城市污水再生与循环利用的关键基础科学问题[J]. *中国基础科学*, 2017, 19: 6-12.
- [2] 卫先宁, 季民, 李茹莹. 再生水中药品及个人护理品分布和环境风险分析[J]. *环境科学与技术*, 2021, 43(12): 1-6.
- [3] BEN W W, ZHU B, YUAN X J, et al. Occurrence, removal and risk of organic micropollutants in wastewater treatment plants across China: Comparison of wastewater treatment processes[J]. *Water Research*, 2017, 130: 38-46.
- [4] MIKLOS D B, REMY C, JEKEL M, et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A critical review[J]. *Water research*, 2018, 139: 118-131.
- [5] LIU J, YANG Q, WANG D, et al. Enhanced dewaterability of waste activated sludge by Fe (II)-activated peroxymonosulfate oxidation[J]. *Bioresource technology*, 2016, 206: 134-140.
- [6] BOCZKAJ G, FERNANDES A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320: 608-633.
- [7] PANG X, GUO Y, ZHANG Y, et al. LaCoO₃ perovskite oxide activation of peroxymonosulfate for aqueous 2-phenyl-5-sulfobenzimidazole degradation: Effect of synthetic method and the reaction mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 897-907.
- [8] OH W D, DONG Z, LIM T T. 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.
- [9] ZHAO X, NIU C, ZHANG L, et al. Co-Mn layered double hydroxide as an effective heterogeneous catalyst for degradation of organic dyes by activation of peroxymonosulfate[J]. *Chemosphere*, 2018, 204: 11-21.
- [10] GERKEN J B, MCALPIN J G, CHEN J Y C, et al. Electrochemical water oxidation with cobalt-based electrocatalysts from pH 0–14: the thermodynamic basis for catalyst structure, stability, and activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(36): 14431-14442.
- [11] GUO W, SU S, YI C, et al. Degradation of antibiotics amoxicillin by Co₃O₄-catalyzed peroxymonosulfate system[J]. *Environmental progress & sustainable energy*, 2013, 32(2): 193-197.
- [12] SIMONSEN L O, HARBAK H, BENNEKOU P. Cobalt metabolism and toxicology: A brief update[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 432: 210-215.
- [13] FENG Y, WU D, ZHOU Y, et al. A metal-free method of generating sulfate radicals through direct interaction of hydroxylamine and peroxymonosulfate: Mechanisms, kinetics, and implications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 906-913.
- [14] FAN X, CAO Q, MENG F, et al. A Fenton-like system of biochar loading Fe-Al layered double hydroxides (FeAl-LDH@ BC)/H₂O₂ for phenol removal[J]. *Chemosphere*, 2021, 266: 128992.
- [15] XU X, LIN R, DENG X, et al. In situ synthesis of FeOOH-coated trimanganese tetroxide composites catalyst for enhanced degradation of sulfamethoxazole by peroxymonosulfate activation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 275: 119184.
- [16] 吴德勇, 苏积珊. Cu₂O/CuO/BC复合材料活化PMS降解TC[J]. *环境科学与技术*, 2022, 45(3): 188-196.
- [17] 林陆健, 汤帅, 孙璇, 等. 铅离子和四环素在微塑料表面的吸附机理与协同效应[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(10): 4022-4031.
- [18] ZENG H, ZHANG W, DENG L, et al. Degradation of dyes by peroxymonosulfate activated by ternary CoFeNi-layered double hydroxide: Catalytic performance, mechanism and kinetic modeling[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2018, 515: 92-100.
- [19] WANG G, LI D, WANG S, et al. Ternary NiFeMn layered metal oxide (LDO) compounds for capacitive deionization defluorination: The unique role of Mn[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 254: 117667.
- [20] HOU L, LI X, YANG Q, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using Mn-Fe layered double hydroxide: Performance and mechanism for organic pollutant degradation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 663: 453-464.
- [21] GONG C, CHEN F, YANG Q, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Fe-Co layered double hydroxide for efficient catalytic degradation of Rhodamine B[J]. *Chemical engineering journal*, 2017, 321: 222-232.
- [22] AHMADI M, GHANBARI F. Combination of UVC-LEDs and ultrasound for peroxymonosulfate activation to degrade synthetic dye: Influence of promotional and inhibitory agents and application for real wastewater[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(6): 6003-6014.
- [23] HUANG G X, WANG C Y, YANG C W, et al. Degradation of bisphenol A by peroxymonosulfate catalytically activated with Mn_{1.8}Fe_{1.2}O₄ nanospheres: Synergism between Mn and Fe[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(21): 12611-12618.
- [24] DENG J, WU G, YUAN S, et al. Ciprofloxacin degradation in UV/chlorine advanced oxidation process: Influencing factors, mechanisms and degradation pathways[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, 371: 151-158.
- [25] TAN Y, LI C, SUN Z, et al. Natural diatomite mediated spherically monodispersed CoFe₂O₄ nanoparticles for efficient catalytic oxidation of bisphenol A through activating peroxymonosulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124386.
- [26] LI Z, SUN Y, HUANG W, et al. Innovatively employing magnetic CuO nanosheet to activate peroxymonosulfate for the treatment of high-

- salinity organic wastewater[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 88: 46-58.
- [27] XU Y, AI J, ZHANG H. The mechanism of degradation of bisphenol A using the magnetically separable CuFe₂O₄/peroxymonosulfate heterogeneous oxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 309: 87-96.
- [28] DUAN P, MA T, YUE Y, et al. Fe/Mn nanoparticles encapsulated in nitrogen-doped carbon nanotubes as a peroxymonosulfate activator for acetamiprid degradation[J]. *Environmental Science:Nano*, 2019, 6(6): 1799-1811.
- [29] YANG S, WU P, LIU J, et al. Efficient removal of bisphenol A by superoxide radical and singlet oxygen generated from peroxymonosulfate activated with Fe0-montmorillonite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350: 484-495.
- [30] DONG X, REN B, SUN Z, et al. Monodispersed CuFe₂O₄ nanoparticles anchored on natural kaolinite as highly efficient peroxymonosulfate catalyst for bisphenol A degradation[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2019, 253: 206-217.

(责任编辑: 曲娜)

Degradation efficiency and mechanism of chlortetracycline by activation of peroxymonosulfate via MnFeCu-LDHs

ZHU Jianyu¹, DANG Qingping², YANG Fan³, LI Jun³, WU Jiaping^{1,*}, TIAN Yajun^{3,†}

1. Ocean College, Zhejiang University, Zhoushan 316021, China; 2. North China Municipal Engineering Design and Research Institute Co. Ltd., Tianjin 300074, China; 3. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

*Corresponding author, E-mail: tianyajun@zjut.edu.cn

Abstract Aiming at frequent detection of biorefractory organics, such as antibiotics in the tail water of wastewater treatment plant, MnFeCu layered double hydroxide (MnFeCu-LDHs) was prepared with green and low toxic transition metals to activate persulfate (PMS) for degrading chlortetracycline (CTC). The effects of initial pH, reaction temperature, catalyst and PMS dosage on CTC degradation efficiency were investigated. The types and contributions of reactive oxygen species (ROS) were determined through chemical capture and quenching experiments. The physicochemical properties of catalysts before and after reaction were characterized to investigate the stability of catalysts. The results showed that the removal rate of CTC reached 80.88% after 5 min reaction, and 91.18% after 30 min reaction when the initial pH was 7, the reaction temperature was 298 K, and the dosages of catalyst and PMS were 0.2 g·L⁻¹. Meanwhile, with the increase of initial pH and temperature, the degradation effect of CTC increased significantly. ROS quenching experiment and EPR capture confirmed that ·OH, SO₄·⁻ and ¹O₂ participated in CTC degradation in this system, of which the highest contribution was ¹O₂, followed by ·OH and SO₄·⁻. Based on the comparative analysis results of XPS spectra before and after the reaction, it was found that the stability of MnFeCu-LDHs activated PMS process was reliable. In addition, after five recycles of the catalyst, the CTC degradation rate still reached 73.61% at 30 min reaction. Therefore, this study would provide a new insight for the application of SR-AOPs to control antibiotic pollution in water environment.

Keywords MnFeCu-LDHs; peroxymonosulfate; advanced oxidation processes; chlortetracycline; degradation