

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.17.013

MnO₂/CoFe₂O₄ 活化过一硫酸盐降解酸性大红 3R

李彦成, 刘彦禧, 刘叶芳, 黄雷, 黄瑞敏
(华南理工大学 环境与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要: 为解决 CoFe₂O₄ 因团聚导致催化效率降低的问题,采用两步水热法制备了 MnO₂/CoFe₂O₄ (物质的量之比为 5:1) 磁性纳米复合催化剂,利用 XRD、XPS、SEM、BET 等手段对催化剂进行表征,并研究了其活化过一硫酸盐(PMS)降解酸性大红 3R (AR3R) 的效果及其降解机理。结果表明,MnO₂ 的引入有效解决了 CoFe₂O₄ 的团聚问题,同时利用 $\equiv\text{Mn}^{3+}$ 及 $\equiv\text{Co}^{3+}$ 之间的协同作用进一步提高了 MnO₂ 对 PMS 的催化能力。当 pH 值为 3、PMS 和 MnO₂/CoFe₂O₄ 投加量分别为 1.25 mmol/L 和 0.3 g/L 时,反应 10 min 后对 AR3R (50 mg/L) 的降解率为 93.5%。自由基淬灭实验和对反应前后 MnO₂/CoFe₂O₄ 的 XPS 表征结果表明,催化剂表面的 $\equiv\text{Mn}^{3+}$ 和 $\equiv\text{Co}^{2+}$ 均参与了电子传递过程,二者协同活化 PMS 产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 主导了 AR3R 的降解。此外,催化剂循环利用实验结果表明,在 5 次重复使用后该催化剂仍能保持 90% 以上的催化降解率,具有很好的应用前景。

关键词: 铁酸钴; 二氧化锰; 过一硫酸盐; 酸性大红 3R

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)17-0078-08

Degradation of Acid Red 3R by MnO₂/CoFe₂O₄ Activated Permonosulfate

LI Yan-cheng, LIU Yan-xi, LIU Ye-fang, HUANG Lei, HUANG Rui-min
(College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In order to solve the problem of low catalytic efficiency caused by agglomeration of CoFe₂O₄, MnO₂/CoFe₂O₄ (molar ratio was 5:1) magnetic nanocomposite catalyst was prepared by two-step hydrothermal method. Then, the catalyst was characterized by XRD, XPS, SEM and BET, and degradation performance of acid red 3R (AR3R) by activated permonosulfate (PMS) and its degradation mechanism were investigated. Addition of MnO₂ effectively solved the problem of CoFe₂O₄ agglomeration, and further improved the activation performance of MnO₂ to PMS by using synergistic effect between $\equiv\text{Mn}^{3+}$ and $\equiv\text{Co}^{3+}$. When pH and dosages of PMS and MnO₂/CoFe₂O₄ were 3, 1.25 mmol/L and 0.3 g/L, the degradation rate of AR3R (50 mg/L) reached 93.5% after 10 min of reaction. Free radical quenching experiment and XPS characterization of MnO₂/CoFe₂O₄ before and after reaction indicated that both $\equiv\text{Mn}^{3+}$ and $\equiv\text{Co}^{2+}$ were involved in the electron transfer process, and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\cdot\text{OH}$ produced by their synergistic activation of PMS dominated the degradation of AR3R. In addition, recycling experiment of the catalyst demonstrated that it could still maintain a catalytic degradation rate of more than 90% after 5 times of reuse, indicating that the catalyst has a good application prospect.

基金项目: 广东省科技计划项目(2019B110205002、2017B020236004)
通信作者: 黄瑞敏 E-mail: lcmhuang@scut.edu.cn

Key words: cobalt ferrite; manganese dioxide; permonosulfate; acid red 3R

酸性大红3R(AR3R)是一种典型的偶氮酸性染料,广泛应用于印染行业。由于AR3R含有对生物呈强抑制作用的苯环,且为高共轭分子体系,因而具有化学性质稳定和难生物降解的特性^[1]。此外,由于磺酸基的引入,常规混凝剂对AR3R也难以取得满意的去除效果。因此,AR3R一直是印染废水处理上的难点,亟需开发一种高效、经济、环保的AR3R废水处理技术。

基于SO₄^{·-}的过一硫酸盐(PMS)活化是一种新型的高级氧化技术,相较于传统的Fenton技术,由于SO₄^{·-}具有更高的氧化还原电势、更宽的pH值适用范围、更长的半衰期^[2-3],因此被认为是一种更适合降解有机物的处理技术。研究发现,以CoFe₂O₄为代表的尖晶石铁氧体在活化PMS产生SO₄^{·-}方面表现出很高的活性,同时由于具有优异的磁性和稳定性,可利用其磁性进行分离回收,是一类理想的非均相催化剂^[4]。但是,纯CoFe₂O₄颗粒由于其磁性较强,容易发生团聚现象,导致催化性能降低,从而限制了CoFe₂O₄的推广应用。

为解决CoFe₂O₄因团聚导致催化性能降低的问题,将MnO₂与CoFe₂O₄制备为复合催化剂,在解决CoFe₂O₄团聚问题的同时,利用MnO₂对PMS具有活化效果的优势,使二者协同催化活化PMS降解难降解有机物。为此,笔者以AR3R为目标污染物,采用两步水热法合成了MnO₂/CoFe₂O₄磁性纳米复合催化剂,探讨了不同因素对MnO₂/CoFe₂O₄降解AR3R效果的影响,并研究了催化剂的稳定性及催化机理。

1 材料与方法

1.1 实验材料

Co(NO₃)₂·6H₂O、FeCl₃·6H₂O、氢氧化铵(25%~28%)、过一硫酸盐、高锰酸钾、盐酸(37%)、硫酸(98%)、氢氧化钠、乙醇、叔丁醇、苯酚均为分析纯,酸性大红3R购自山东优索化工科技有限公司,实验室用水为自制超纯水。

1.2 实验过程

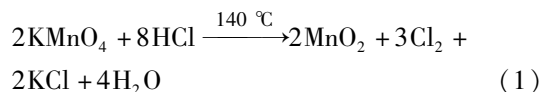
1.2.1 催化剂的制备

采用水热法先制备纳米CoFe₂O₄,将60 mmol硝酸钴、120 mmol三氯化铁溶于90 mL超纯水中并搅拌30 min。用氢氧化铵将溶液pH值调节至11。

将混合物完全转移至聚四氟乙烯高压釜中,在烘箱(180℃)中反应24 h。冷却至室温后将沉淀物分别用超纯水和乙醇洗涤3次,在真空炉(60℃)中干燥12 h,得到纳米CoFe₂O₄。

采用二次水热法制备MnO₂/CoFe₂O₄复合催化剂。取制备的CoFe₂O₄(0.30 g)溶于75 mL超纯水中,超声处理20 min,使其分散均匀。在悬浊液中分别加入KMnO₄(1.01 g)和HCl(2.52 mL),搅拌30 min,将得到的均匀反应物转移至聚四氟乙烯高压反应釜中,再次在140℃下反应12 h。反应并冷却至室温以后,通过磁力分离黑色沉淀物。洗涤并干燥得到MnO₂/CoFe₂O₄复合催化剂(物质的量之比为5:1)。根据回收率算得CoFe₂O₄的质量分数为36.4%,与理论值35.1%非常接近。

在不加CoFe₂O₄的情况下,用同样的方法制备纯MnO₂样品。合成MnO₂的具体反应见式(1)^[5]。



1.2.2 降解实验

在恒温摇床中,设置摇床转速和反应温度分别为150 r/min和25℃,在150 mL锥形瓶中进行降解实验。通过向50 mg/L的AR3R溶液中添加一定量PMS和催化剂的方式引发反应(溶液总体积为100 mL)。在初始pH值探究实验中,投加完PMS后立即用0.1 mol/L的H₂SO₄和NaOH调节pH值,再投加催化剂引发反应。降解期间,不控制pH值,并每隔一定时间经0.45 μm滤膜过滤后取样分析。

1.3 分析项目和方法

采用X射线衍射仪(XRD)表征制备材料的晶相结构,采用场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌特征,采用X射线光电子能谱仪(XPS)对样品表面成分进行表征,并用C 1s峰(284.8 eV)校正了每个元素的结合能,利用吸附分析仪(BET)测定样品的比表面积。

采用紫外可见分光光度计在λ=508 nm处测定水样的吸光度,通过标准曲线换算成AR3R的浓度,并以AR3R浓度C与初始浓度C₀的比值C/C₀为纵坐标,以反应时间为横坐标作降解曲线图。采用玻璃电极法测定溶液pH值。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 和 XPS 分析

不同催化剂的 XRD 谱图和 $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的 XPS 宽扫谱图如图 1 所示。

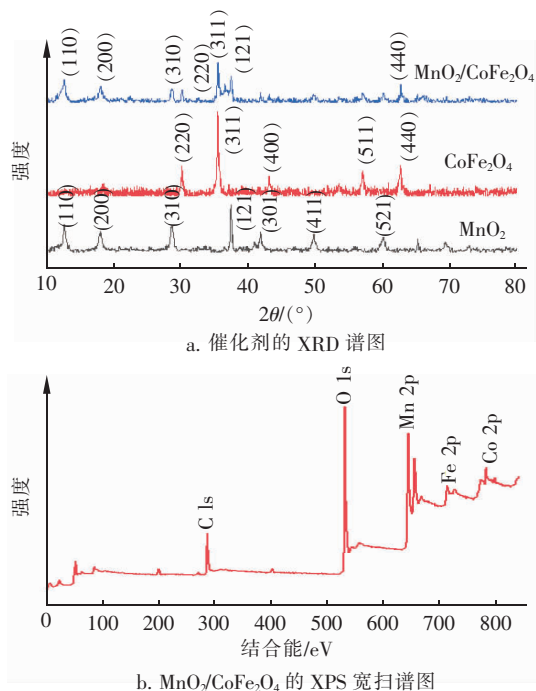


图1 不同催化剂的 XRD 谱图和 $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的 XPS 宽扫谱图

Fig. 1 XRD patterns of different catalysts and XPS wide scan spectra of $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

从图 1(a) 可以看出, MnO_2 样品在 2θ 分别为 12.7° 、 18.1° 、 28.8° 、 37.5° 、 42.0° 、 49.9° 和 60.2° 处出现 7 个清晰的峰, 分别对应 MnO_2 (JCPDS No. 72-1982) 的 (110)、(200)、(310)、(121)、(301)、(411) 和 (521) 晶面。 CoFe_2O_4 在 2θ 分别为 30.2° 、 35.6° 、 43.3° 、 57.3° 和 62.8° 处出现衍射峰, 分别属于 CoFe_2O_4 (JCPDS No. 22-1086)^[6] 的 (220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面。 $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合催化剂的衍射峰虽有一定程度的减弱, 但仍可清晰观察到 MnO_2 在 12.7° 、 18.1° 、 28.8° 和 37.5° 处以及 CoFe_2O_4 在 30.2° 、 35.6° 和 62.8° 处的特征峰, 且无其他杂质峰出现。从图 1(b) 可观察到清晰的 O 1s、Mn 2p、Fe 2p 和 Co 2p 的特征峰, 同时 Co、Fe、Mn 和 O 原子的含量分别为 2.8%、6.4%、16.6% 和 45.4%, 十分接近 $\text{Co}:\text{Fe}:\text{Mn}:\text{O}=1:2:5:14$ 的理论比值。通过 XRD 和 XPS 的分析结果, 证明

了目标复合催化剂制备成功。

2.1.2 SEM 分析

采用 SEM 观察催化剂的表面形貌, 结果如图 2 所示。可以看出, CoFe_2O_4 为球状结构, 表现出明显的团聚现象; MnO_2 为均匀分布的棒状结构; CoFe_2O_4 颗粒附着在棒状 MnO_2 上, 二者相互交错, 明显改善了 CoFe_2O_4 的团聚问题。

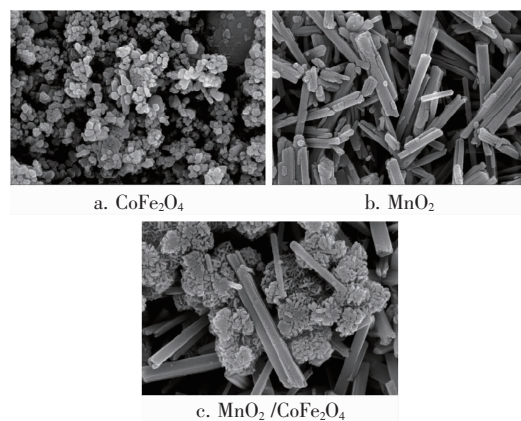


图2 CoFe_2O_4 、 MnO_2 和 $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photos of CoFe_2O_4 , MnO_2 and $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

2.1.3 BET 分析

图 3 为 N_2 吸附/脱附等温线。

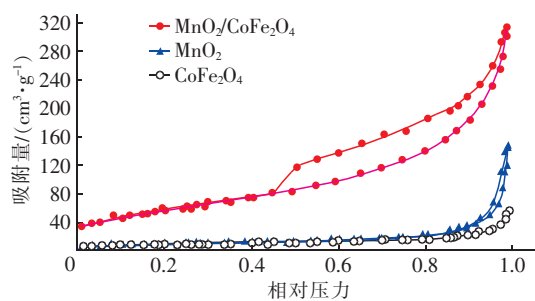


图3 N_2 吸附/脱附等温线

Fig. 3 N_2 adsorption/desorption isotherms

从图 3 可以看出, $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合催化剂的 N_2 吸附量远高于 MnO_2 和 CoFe_2O_4 , 说明 MnO_2 的引入有利于提高材料的比表面积。根据 IUPAC 的分类, $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的吸附等温线属于 IV 型等温线, 且存在 H3 型吸附滞后回环, 表明其为介孔材料^[7]。根据 BET 公式计算得到 $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 MnO_2 和 CoFe_2O_4 的比表面积分别为 211.1、33.1 和 29.1 m^2/g , $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合催化剂的比表面积分别是 CoFe_2O_4 和 MnO_2 的 7.3 和 6.4 倍; 同时, 根据 BJH 公式计算得到 $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的总孔容为 0.48

cm³/g,也远高于MnO₂和CoFe₂O₄的0.22 cm³/g和0.08 cm³/g。

以上分析说明,MnO₂的引入明显缓解了材料的团聚现象,增大了比表面积,能够为催化反应提供更多的吸附位点和反应中心。

2.2 不同反应体系下AR3R的降解效果

不同反应体系下AR3R的降解效果如图4所示。反应中PMS和催化剂投加量分别为1.25 mmol/L和0.3 g/L。结果表明,单独PMS、单独MnO₂/CoFe₂O₄体系中AR3R均无明显降解效果。MnO₂/CoFe₂O₄复合催化剂的催化效果明显优于两种单一催化剂。MnO₂/CoFe₂O₄-PMS体系反应10 min以后即可实现对AR3R的快速降解,降解率为93.5%,远高于CoFe₂O₄-PMS和MnO₂-PMS体系的14.9%和57.9%。一方面是因为比表面积的增加为反应提供了更多的活性位点,另一方面可能是因为复合催化剂中MnO₂和CoFe₂O₄活化PMS存在协同作用。

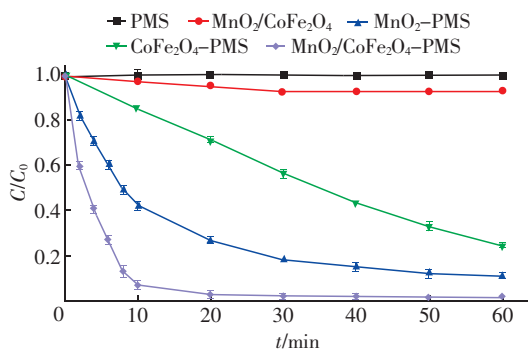


图4 不同反应体系下AR3R的降解效果

Fig. 4 Degradation efficiency of AR3R in different systems

2.3 MnO₂/CoFe₂O₄活化PMS体系影响因素分析

控制MnO₂/CoFe₂O₄投加量为0.2 g/L,探究PMS浓度对AR3R降解效果的影响,结果如图5所示。从图5可以看出,AR3R的降解率随着PMS浓度的升高而升高,当PMS浓度为1.5 mmol/L时,反应60 min达到最高降解率(99.4%)。但是,在反应前30 min,当PMS浓度为1.25 mmol/L时具有最高降解率(97.3%)。这可能是因为当PMS浓度为1.5 mmol/L时,其浓度过高,PMS在短时间内产生大量SO₄⁻和·OH与过量的PMS发生淬灭反应,生成氧化能力较弱的SO₅⁻ [8],见式(2)和式(3),从而导致了SO₄⁻的利用率降低。因此,选择1.25 mmol/L作为PMS的最佳投加浓度。

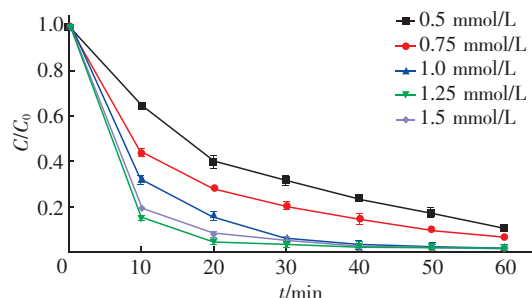
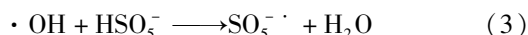
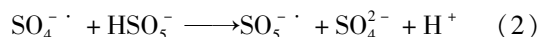


图5 PMS浓度的影响

Fig. 5 Effect of PMS concentration



当PMS浓度为1.25 mmol/L时,MnO₂/CoFe₂O₄投加量对AR3R降解率的影响如图6所示。可知,在反应前10 min、催化剂投加量为0.05~0.3 g/L条件下,AR3R的降解速率随着催化剂投加量的增加而明显加快,当MnO₂/CoFe₂O₄投加量为0.3 g/L时,10 min内AR3R的降解率达到最高(93.5%)。但是,继续提升催化剂投加量至0.4 g/L时,AR3R降解速率不再上升。可能是因为催化剂投加量为0.3 g/L时,PMS已经接近完全活化,PMS浓度限制了降解效果的进一步提高。因此,在后续实验中将MnO₂/CoFe₂O₄投加量选定为0.3 g/L。

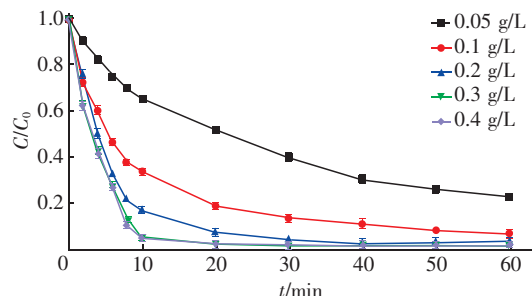


图6 催化剂投加量的影响

Fig. 6 Effect of catalyst dosage

根据相关文献报道^[9-10],基于SO₄⁻的高级氧化技术(SR-AOPs)相比于传统的AOPs,具有更好的pH值适应性。因此,在上述选定的PMS浓度、MnO₂/CoFe₂O₄投加量下,探究pH值对AR3R降解效果的影响,结果如图7所示。可以看出,在pH值为3~7的酸性条件下,MnO₂/CoFe₂O₄复合催化剂对PMS均表现出良好的活化效果,并且当初始pH值为3时具有最佳的AR3R降解效果,反应30 min时AR3R几乎被完全降解。

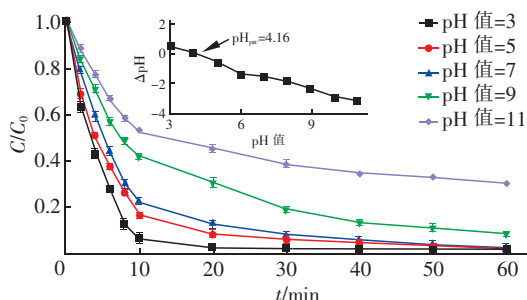
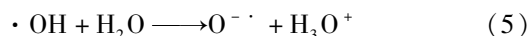


图7 初始 pH 值的影响

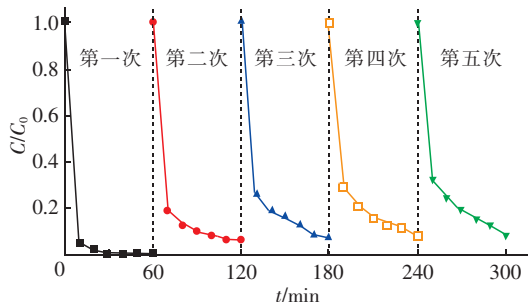
Fig.7 Effect of initial pH

分析原因,这可能与 $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的表面零电荷点 (pH_{pzc}) 有关。经测定, $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的 $\text{pH}_{\text{pzc}} = 4.16$, 当溶液 pH 值低于此值时, 催化剂表面将带正电荷, 相反则带负电荷, 并且溶液 pH 值越高, 催化剂表面带有的负电荷量越多。因此, 对于阴离子染料 AR3R 而言, 在低 pH 值条件下, AR3R 和催化剂之间存在静电吸引力, 可以在催化剂表面富集, 从而有利于 AR3R 的降解^[11]。当 pH 值为 9 时, 虽然 AR3R 的降解速率降低, 但反应 60 min 后降解率仍可达到 92.1%。但是在强碱性条件下, 生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 倾向于与周围的 OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$, 并且这些 $\cdot\text{OH}$ 可迅速转化为氧自由基 ($\text{O}^{\cdot-}$), 见式(4)和式(5)。由于 $\text{O}^{\cdot-}$ 的活性远弱于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 因此当初始 pH 值为 11 时, AR3R 的降解速度明显变慢^[12]。



2.4 循环利用实验

催化剂重复稳定性是实际应用中的关键问题。在最佳降解条件下, 通过外加磁场分离手段将 $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 从反应体系中分离回收, 用超纯水和乙醇洗涤数次, 并置于 105 °C 的烘箱中干燥 8 h, 再次用于 AR3R 的降解实验, 循环利用结果见图 8。

图8 $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 循环利用实验结果Fig.8 Recycling experiment results of $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

从图 8 可以看出, 在 5 次循环利用过程中,

AR3R 在 60 min 内的降解率分别达到了 98.8%、93.4%、92.1%、91.3% 和 90.9%。虽然, 反应降解速率有一定程度的降低, 但是反应 60 min 后的降解率均保持在 90% 以上, 说明 $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 具有较好的稳定性, 可实现多次重复利用。

2.5 催化降解机理分析

2.5.1 自由基淬灭实验

催化剂活化 PMS 会产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 两种自由基, 为探究反应体系中起主要作用的自由基种类, 分别采用叔丁醇 (TBA)、乙醇 (EtOH)、苯酚 (PhOH) 和二甲基亚砜 (DMSO) 4 种淬灭剂探究反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对 AR3R 降解的贡献情况, 结果如图 9 所示。据报道, EtOH 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 均具有较好的淬灭效果, 而 TBA 主要是淬灭 $\cdot\text{OH}$ ^[13]。但是, 由于 EtOH 和 TBA 均为极性亲水化合物, 一般认为只能淬灭溶液中的活性自由基。而苯酚和二甲基亚砜则可以淬灭催化剂固体表面的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 以及 $\cdot\text{OH}$ ^[14-15]。从图 9 可以看出, 在 PMS 和催化剂投加量分别为 1.25 mmol/L、0.2 g/L 的条件下, 向体系中分别加入 0.5 mol/L 的 4 种自由基淬灭剂后, AR3R 的降解均受到了不同程度的抑制。其中, 添加 TBA、EtOH 的催化体系在 60 min 内对 AR3R 降解率分别降至 63.8% 和 32.5%, 说明 $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 催化活化 PMS 的同时产生了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 两种自由基。此外, 加入 PhOH 和 DMSO 淬灭剂的体系中, AR3R 的降解过程受抑制则更加明显, 反应 60 min 后 AR3R 降解率仅为 16.8% 和 11.9%, 说明 $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 催化活化反应生成的自由基主要位于催化剂表面。

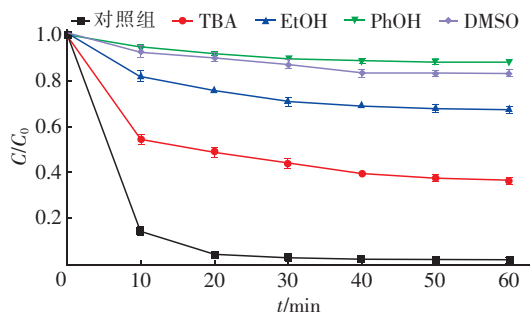


图9 不同自由基淬灭剂对 AR3R 降解率的影响

Fig.9 Effects of different free radical quenching agents on AR3R degradation rate

2.5.2 XPS 分析

为了更好地探究 Mn 和 Co 在活化过程中的作

用,对使用前后的复合材料进行 XPS 表征,结果如图 10 所示。

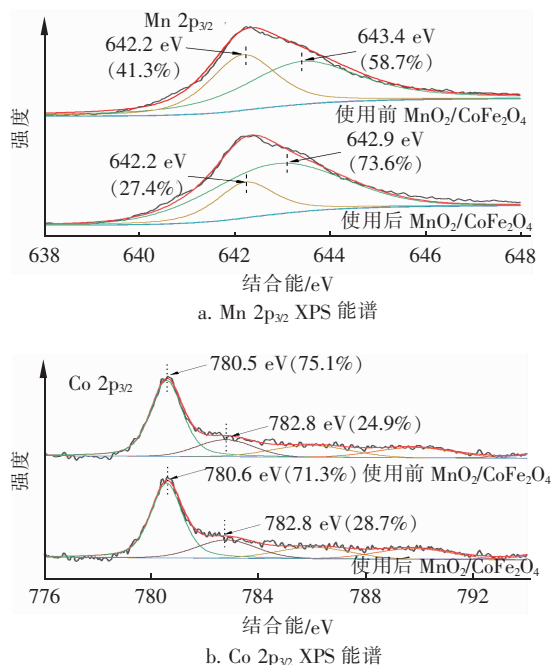
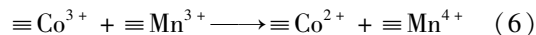


图 10 反应前后 $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 高分辨 X 射线光电子能谱

Fig. 10 High resolution energy electron spectroscopy of $\text{Mn } 2p_{3/2}$ and $\text{Co } 2p_{3/2}$ XPS of $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ before and after reaction

在图 10(a) 中, $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 使用前 $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 轨道的 XPS 高分辨电子能谱分峰显示在 642.2 和 643.4 eV 处有两个峰, 分别归属于 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的氧化态^[16], 占比分别为 41.3% 和 58.7%, 说明复合催化剂中 MnO_2 具有 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 共存的混价锰骨架。使用后二者的峰位置不变, 但 Mn^{4+} 含量占比由 58.7% 升高为 73.6%, 说明在催化过程中部分 Mn^{3+} 贡献了电子用以激活 PMS, 使得 Mn^{4+} 比例增加。在图 10(b) 中, 对 $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 使用前后的 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 轨道 XPS 高分辨电子能谱分峰, 在 780.5、782.8、785.9 以及 789.8 eV 处得到 4 个峰。其中, 780.5 和 782.8 eV 的拟合峰分别归属于 Co^{2+} 和 Co^{3+} , 785.9 eV 和 789.8 eV 处的拟合峰分别是 Co^{2+} 和 Co^{3+} 在 $2p_{3/2}$ 轨道的卫星峰^[17-18]。对比 Co^{2+} 和 Co^{3+} 含量发现, Co^{2+} 的含量从使用前的 75.1% 下降至使用后的 71.3%, 推测 Co^{2+} 也参与了 PMS 的催化活化过程。此外, Guo 等人^[19] 的研究发现, MnO_2 和 CoFe_2O_4 活化 PMS 具有协同作用主要

是因为 Co^{3+} 能够显著提高 Mn^{3+} 的价态, 如式(6)所示, 从而降低电荷转移能, 有利于 Mn 与 PMS 相互作用。这使得 Co^{2+} 含量的下降量小于 Mn^{3+} 含量的升高量。



2.5.3 催化机理分析

基于表征结果和降解实验结果, 并参考相关文献提出 AR3R 的降解机理, 如图 11 所示。

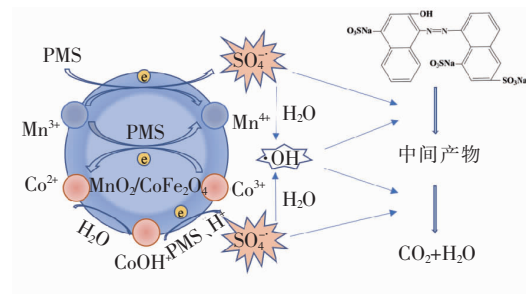
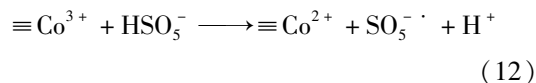
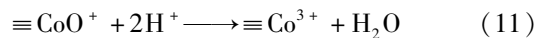
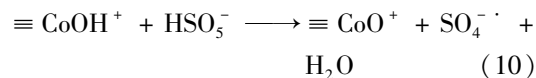
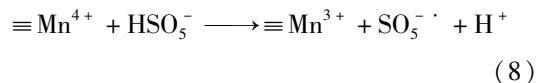
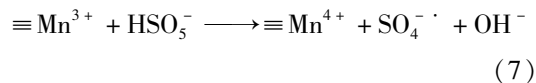


图 11 催化降解 AR3R 的反应机理

Fig. 11 Reaction mechanism of catalytic degradation of AR3R

在 $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合催化剂中, Mn 和 Co 都是催化活性位点, 二者具有协同催化作用。分散的 $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 首先与 PMS 充分接触, 位于催化剂表面的 Mn^{3+} 可直接与 PMS 反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot -}$, 见式(7)和式(8)^[20-21]。同时, 催化剂表面的 Co^{2+} 可与吸附在其表面的 H_2O 分子结合形成 CoOH^+ , CoOH^+ 中的 Co^{2+} 再与 PMS 反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot -}$, 见式(9)~(12)^[22-23]。 MnO_2 和 CoFe_2O_4 的协同作用既有利于 PMS 的活化, 又有利于 Co 的氧化还原循环。此外, $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 也可与 H_2O 作用生成 $\cdot\text{OH}$, 见式(13)^[24], 最后 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 共同作用于 AR3R 分子的氧化降解, 并逐步矿化为 CO_2 和 H_2O 等。



3 结论

① 通过引入 MnO_2 很好地解决了 CoFe_2O_4 团聚问题,由于 MnO_2 和 CoFe_2O_4 具有协同催化作用,与单一催化剂相比, $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合催化剂具有更好的催化性能。

② 在初始 pH 值为 3、PMS 浓度为 1.25 mmol/L、 $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 投加量为 0.3 g/L、AR3R 为 50 mg/L 的条件下,反应 10 min 后降解率可达 93.5%。并且经过 5 次使用后,AR3R 降解率依旧保持在 90% 以上,具有较好的实用性。

③ Mn^{3+} 和 Co^{2+} 均参与了电子传递过程,活化 PMS 产生的氧化活性物种主要为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$,并且主要产生于催化剂表面。

参考文献:

- [1] 岳琳,张迎,张文丽,等. Sn-MOF 对染料废水中酸性大红 3R 的吸附特性[J]. 环境工程学报,2019,13(11):2553-2561.
YUE Lin, ZHANG Ying, ZHANG Wenli, *et al.* Adsorption characteristics of acid red 3R in dyes wastewater by Sn-MOF [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(11): 2553-2561 (in Chinese).
- [2] 徐彬焜,余韵,潘志刚,等. 紫外活化过硫酸盐工艺降解二苯甲酮-3 效果研究[J]. 中国给水排水,2020,36(23):69-74,80.
XU Binkun, YU Yun, PAN Zhigang, *et al.* Degradation of benzophenone-3 by UV-activated persulfate process [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(23): 69-74, 80 (in Chinese).
- [3] 唐海,李洋,汤同欢,等. CuO/UV/过硫酸盐体系深度降解印染废水[J]. 中国给水排水,2016,32(19):89-94.
TANG Hai, LI Yang, TANG Tonghuan, *et al.* Advanced degradation of dyeing wastewater by CuO/UV/persulfate system [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(19): 89-94 (in Chinese).
- [4] REN Y M, LIN L Q, MA J, *et al.* Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferrosipinel MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{and Zn}$) as heterogeneous catalysts in the water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 165: 572-578.
- [5] 吴光锐,侯亚璐,王帅军,等. 不同形貌二氧化锰活化过一硫酸盐降解水中罗丹明 B 的研究[J]. 石油炼制与化工, 2018, 49(3): 13-20.
WU Guangrui, HOU Yalu, WANG Shuaijun, *et al.* Preparation of manganese dioxide catalyst with different morphologies and performance of activating PMS for Rh B degradation in aqueous solutions [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2018, 49(3): 13-20 (in Chinese).
- [6] SAHOO S, SAHOO P K, MANNA S, *et al.* A novel low cost nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$ nanocomposite modified electrode [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 876: 114504.
- [7] SHAO J J, LI W Y, ZHOU X Y, *et al.* Magnetic-field-assisted hydrothermal synthesis of 2×2 tunnels of MnO_2 nanostructures with enhanced supercapacitor performance [J]. Crystal Engineering Communication, 2014, 16(43): 9987-9991.
- [8] GUAN Y H, MA J, LI X C, *et al.* Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxymonosulfate system [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(21): 9308-9314.
- [9] WEI G L, LIANG X L, HE Z S, *et al.* Heterogeneous activation of Oxone by substituted magnetites $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) for degradation of acid orange II at neutral pH [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 398: 86-94.
- [10] 周骏,肖九花,肖冬雪,等. 热/可见光联合活化单过氧硫酸氢盐光敏降解罗丹明 B [J]. 应用化工, 2015, 44(3): 397-400.
ZHOU Jun, XIAO Jiuhua, XIAO Dongxue, *et al.* Photo-sensitized degradation of rhodamine B under visible light irradiation combined with thermally activated peroxymonosulfate [J]. Applied Chemical Industry, 2015, 44(3): 397-400 (in Chinese).
- [11] 夏文君,刘锋,郝尚斌,等. 石墨烯负载铁锰氧化物活化过一硫酸盐降解金橙 G [J]. 环境科学, 2018, 39(5): 2202-2210.
XIA Wenjun, LIU Feng, HAO Shangbin, *et al.* Degradation of OG with peroxymonosulfate activated by a MnFe_2O_4 -graphene hybrid [J]. Environmental Science, 2018, 39(5): 2202-2210 (in Chinese).
- [12] GAN L, ZHONG Q, GENG A B, *et al.* Cellulose derived carbon nanofiber: a promising biochar support to enhance the catalytic performance of CoFe_2O_4 in activating peroxymonosulfate for recycled dimethyl phthalate degradation [J]. Science of the Total

- Environment, 2019, 694:133705.
- [13] CAI C, ZHANG H, ZHONG X, *et al.* Electrochemical enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of orange II in water[J]. Water Research, 2014, 66:473-485.
- [14] LIANG H Y, ZHANG Y Q, HUANG S B, *et al.* Oxidative degradation of *p*-chloroaniline by copper oxidate activated persulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 218:384-391.
- [15] LI D, XU W H, LIU S B, *et al.* Activation of persulfate by graphitized biochar for sulfamethoxazole removal: the roles of graphitic carbon structure and carbonyl group[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 577:419-430.
- [16] XIE J Y, WEI Y, SONG X J, *et al.* Controlled growth of γ -MnO₂ nanoflakes on OMS-2 for efficient decomposition of organic dyes in aqueous solution via peroxymonosulfate activation[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2018, 529:476-485.
- [17] YAN W N, BIAN W Y, JIN C, *et al.* An efficient bi-functional electrocatalyst based on strongly coupled CoFe₂O₄/carbon nanotubes hybrid for oxygen reduction and oxygen evolution[J]. Electrochimica Acta, 2015, 177:65-72.
- [18] CHEN C B, ZHANG F, LI C X, *et al.* A magnetic CoFe₂O₄-CNS nanocomposite as an efficient, recyclable catalyst for peroxymonosulfate activation and pollutant degradation[J]. RSC Advances, 2017, 7(87):55020-55025.
- [19] GUO Z Y, LI C X, GAO M, *et al.* Mn-O covalency governs the intrinsic activity of Co-Mn spinel oxides for boosted peroxymonosulfate activation[J]. Angewandte Chemie, 2020. DOI:10.1002/ange.202010828.
- [20] CHEN G, ZHANG X Y, GAO Y J, *et al.* Novel magnetic MnO₂/MnFe₂O₄ nanocomposite as a heterogeneous catalyst for activation of peroxymonosulfate (PMS) toward oxidation of organic pollutants[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 213:456-464.
- [21] WANG Y X, INDRAWIRAWAN S, DUAN X G, *et al.* New insights into heterogeneous generation and evolution processes of sulfate radicals for phenol degradation over one-dimensional α -MnO₂ nanostructures[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 266:12-20.
- [22] LI J, XU M J, YAO G, *et al.* Enhancement of the degradation of atrazine through CoFe₂O₄ activated peroxymonosulfate (PMS) process: kinetic, degradation intermediates, and toxicity evaluation[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348:1012-1024.
- [23] CHEN L W, DING D H, LIU C, *et al.* Degradation of norfloxacin by CoFe₂O₄-GO composite coupled with peroxymonosulfate: a comparative study and mechanistic consideration[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334:273-284.
- [24] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334:1502-1517.

作者简介:李彦成(1995-),男,江西赣州人,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制技术。

E-mail:1025672376@qq.com

收稿日期:2021-03-11

修回日期:2021-04-22

(编辑:任莹莹)

完善水利基础设施网络
增强水安全保障能力