

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.08.011

GAC负载钴氧化物活化过一硫酸盐高效降解甲基橙

宋 双¹, 闫博引¹, 王松雪¹, 李金成¹, 崔福义²

(1. 青岛理工大学 环境与市政工程学院, 山东 青岛 266520; 2. 重庆大学 环境与生态
学院, 重庆 400045)

摘 要: 针对废水处理中金属氧化物粉末催化剂难以有效分离回收及稳定性较差的问题,采用颗粒活性炭(GAC)为载体,通过浸渍-煅烧的方法将钴氧化物负载到颗粒活性炭(Co@GAC),实现过一硫酸盐(PMS)的高效活化。通过扫描电镜(SEM)等手段表征了不同煅烧温度下制备的Co@GAC的形貌和结构,并以甲基橙为目标污染物,考察了不同煅烧温度对Co@GAC催化性能的影响。还考察了初始pH、甲基橙浓度、PMS含量、Co@GAC投加量等因素对甲基橙降解效果的影响。结果表明,在煅烧温度为500℃条件下得到的Co@GAC,在初始pH为7.0、甲基橙浓度为20 mg/L、PMS浓度为0.1 mmol/L、Co@GAC投加量为1 g/L时,反应25 min后对甲基橙的降解率达到97.1%。自由基淬灭实验结果表明,Co@GAC/PMS体系中产生的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)在降解甲基橙的过程中起主要作用,而羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的贡献相对较小。另外,重复实验结果表明,Co@GAC的催化性能稳定性较好,能够实现多次重复使用,在水处理领域具有较大的应用潜力。

关键词: 颗粒活性炭; 钴氧化物; 过一硫酸盐; 甲基橙

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)08-0073-09

Efficient Degradation of Methyl Orange via Peroxymonosulfate Activated by Cobalt Oxide Loaded on GAC

SONG Shuang¹, YAN Bo-yin¹, WANG Song-xue¹, LI Jin-cheng¹, CUI Fu-yi²

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China; 2. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: In order to solve the separation and recovery difficulty of metal oxide powder catalyst and its poor stability in wastewater treatment, cobalt oxide was loaded onto granular activated carbon (GAC) as Co@GAC by impregnation-calcining method to activate peroxymonosulfate (PMS) efficiently. The morphology and structure of Co@GAC prepared at different calcination temperatures were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and etc., and the effect of different calcination temperatures on the catalytic performance of Co@GAC was investigated with methyl orange as the target pollutant. The effects of initial pH, methyl orange concentration, PMS and Co@GAC dosage on the degradation of methyl orange were also investigated. The results show that when the initial pH, the concentrations of methyl orange and PMS, dosage of Co@GAC calcined at 500℃ were 7.0, 20 mg/L, 0.1 mmol/L, and 1 g/L, respectively, the degradation rate of methyl orange reached 97.1% after 25 minutes.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52100010); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2021QE185)

通信作者: 王松雪 E-mail: wangsongxue@qut.edu.cn

The results of free radical quenching experiments showed that sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) produced in the Co@GAC/PMS system played a major role in the degradation of methyl orange, while the contribution of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) was relatively small. In addition, the results of repeated experiments showed that Co@GAC has favorable catalytic stability and could be applied repeatedly, which has great application potential in the field of water treatment.

Key words: granular activated carbon; cobalt oxide; peroxymonosulfate; methyl orange

近年来,纺织、造纸、制革、塑料、食品等行业产生的染料废水由于具有色度高、化学成分复杂、难降解等特点,对水环境造成了严重的污染,而常规工艺又难以达到理想的处理效果^[1-2]。高级氧化技术是一种有效处理难降解有机废水的方法,过硫酸盐活化作为一种新型的高级氧化技术近来受到了高度关注^[3-4]。过硫酸盐在不同催化剂的活化过程中可以产生一种或多种具有显著氧化能力的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、单线态氧($^1\text{O}_2$)等活性物质,对有效降解水中有机污染物的发展潜力巨大^[5-6]。尤其是大多数过硫酸盐活化过程产生的活性物质以 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 为主,与传统高级氧化过程(如臭氧催化氧化、Fenton氧化、过氧化氢氧化)中发挥作用的 $\cdot\text{OH}$ 相比, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有更强的氧化能力、显著延长的寿命以及较宽的pH值范围等优势^[7-8]。过硫酸盐包括过一硫酸盐(PMS)和过二硫酸盐(PS),相较于PS,PMS由于其不对称结构,稳定性较差,因此在催化过程中经常表现出更好的活化效果^[9-10]。金属氧化物是非均相PMS催化剂中研究最为广泛的一类催化剂^[11-12]。由于Co被认为是最有效的活化PMS的催化剂,许多研究都采用Co的氧化物如CoO、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 等作为催化剂活化PMS,张笑丛等^[13]通过水热法制备了3种不同形貌的 Co_3O_4 催化剂用以活化PMS降解不同种类的硝基酚,取得了良好的效果,其中棒状 Co_3O_4 活化PMS能够将4种硝基酚在2 h内完全降解。然而,目前制备得到的氧化钴催化剂以粉末形态为主,这就存在粉末催化剂难以分离、回收,无法达到重复利用的问题,同时,粉末形态的钴氧化物也存在钴离子泄漏的问题^[14-15]。因此,通常需要将钴氧化物负载到载体上从而实现催化剂的有效分离、回收以及减轻钴离子的泄漏。颗粒活性炭(GAC)具有多孔道和高比表面积,是一种经济、绿色的多孔材料,可以被用作催化材料的载体。然而,少有研究将钴氧化物负载到GAC并用

于活化PMS降解甲基橙。

笔者通过浸渍-煅烧法将钴氧化物负载到GAC用于活化PMS降解甲基橙,利用扫描电镜(SEM)、全自动比表面积及微孔物理吸附仪(BET)等手段对催化剂的形貌和结构进行表征,并通过实验研究该催化剂活化PMS降解甲基橙的效能和机理,可为过硫酸盐高级氧化工艺高效降解染料废水提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

GAC购自新之原活性炭有限公司;过一硫酸盐($\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$, PMS)购自麦克林生化科技有限公司;硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、甲基橙、氢氧化钠(NaOH)、硫酸(H_2SO_4)、甲醇和叔丁醇购自国药集团化学试剂有限公司;实验中所用溶液均使用去离子水配制。

1.2 GAC负载氧化钴的制备

将GAC置于去离子水中进行超声处理并多次清洗以去除GAC表面的杂质,然后将其置于70℃的烘箱中干燥6 h,烘干后过筛去除细小的颗粒,控制GAC的粒径为50~100目,备用。取5 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于100 mL去离子水中,然后称取10 g备用的GAC放入该溶液中浸泡24 h,沥干水分后置于80℃的烘箱中干燥12 h,将干燥后的颗粒置于马福炉中煅烧3 h,煅烧温度分别为400、500、600℃,煅烧完成后冷却至室温,用去离子水冲洗3次后置于60℃的烘箱中干燥6 h即得到负载钴氧化物的GAC材料,记为Co@GAC,根据煅烧温度的不同可分别记为Co@GAC-400、Co@GAC-500和Co@GAC-600。

1.3 颗粒活性炭负载氧化钴的表征

使用扫描电子显微镜(SEM,蔡司Sigma300)对样品的微观形貌进行分析,同时使用X射线能谱(EDS)分析样品表面元素的分布和含量;通过BET(麦克默瑞提克ASAP2460)测定样品的比表面积及孔径分布。

1.4 降解实验与分析方法

取2 mL浓度为1 g/L的甲基橙于100 mL烧杯中,得到20 mg/L的溶液,放入转子并置于磁力搅拌器上,调节转速保持在500 r/min左右。用0.1 mol/L H_2SO_4 和0.1 mol/L NaOH调节溶液的初始pH,然后向溶液中加入0.1 g样品进行吸附实验并计时,30 min后向体系中加入0.1 mL浓度为100 mmol/L的PMS溶液进行催化降解实验。整个实验过程在室温条件下进行,并在设定的时间节点取样,然后立即通过紫外可见分光光度计在463 nm的波长下测量其吸光度,染料浓度与对应波长下的吸光度成正比,可以通过下式计算反应体系中甲基橙的降解率:

$$D = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: D 为甲基橙的降解率; A_0 为初始溶液的吸光度值; A_t 为 t 时刻取样时溶液的吸光度值。

表观降解速率计算如下:

$$\ln \frac{C}{C_0} = k \cdot t \quad (2)$$

式中: C_0 和 C 分别为初始溶液的甲基橙浓度和 t 时刻的浓度,mg/L; k 为表观降解速率常数, min^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 Co@GAC材料的表征分析

2.1.1 SEM和EDS分析

图1为未负载钴氧化物的GAC以及不同煅烧温度下制备的负载钴氧化物的Co@GAC的SEM照片。

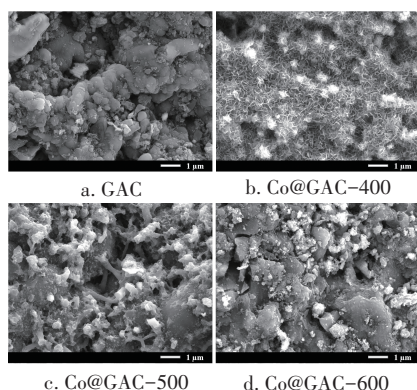


图1 GAC、Co@GAC-400、Co@GAC-500和Co@GAC-600的SEM照片

Fig.1 SEM micrograph of GAC, Co@GAC-400, Co@GAC-500 and Co@GAC-600

由图1可以观察到,相比于GAC,Co@GAC表面负载了大量固体颗粒且不同温度下颗粒的微观结构相差较明显。Co@GAC-400表面的颗粒较为密集并且呈现细小的片状结构;Co@GAC-500表面的颗粒明显变大,多为不规则形态,颗粒之间相互连接能够基本覆盖GAC的表面;而Co@GAC-600表面的颗粒呈现出明显的聚集状态,颗粒的尺寸更大且在GAC表面比较分散。以上结果表明,随着煅烧温度的升高,GAC表面的钴氧化物不断团聚导致尺寸逐渐变大。

进一步地,以Co@GAC-500为例,通过EDS对其表面进行了元素扫描分析,结果如图2所示,Co@GAC-500表面主要由C、O和Co三种元素组成,占比分别为90.98%、7.48%和1.54%,钴氧化物比较均匀地分散在GAC的表面。

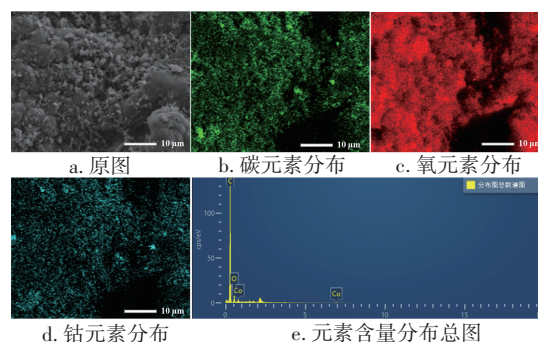


图2 Co@GAC-500的EDS元素面扫图和元素分布

Fig.2 SEM-EDS mappings and elements distribution of Co@GAC-500

2.1.2 BET分析

图3为GAC和不同温度制备的Co@GAC的吸附-脱附等温线及孔径分布。

如图3(a)所示,GAC、Co@GAC-400、Co@GAC-500、Co@GAC-600的比表面积分别为516.40、532.36、549.66、550.58 m^2/g 。结果表明,GAC负载钴氧化物后比表面积有一定的增加,而且随着制备过程中煅烧温度的升高,比表面积略有增加,这主要是由于GAC负载的钴氧化物颗粒较小并且随着煅烧温度的升高,颗粒的负载量略有提高。

如图3(b)所示,GAC、Co@GAC-400、Co@GAC-500、Co@GAC-600的平均孔径分别为4.34、3.74、3.64、3.54 nm。

以上结果表明,钴氧化物的负载会降低颗粒的平均孔径并随煅烧温度的升高,Co@GAC颗粒的平

均孔径略有下降。

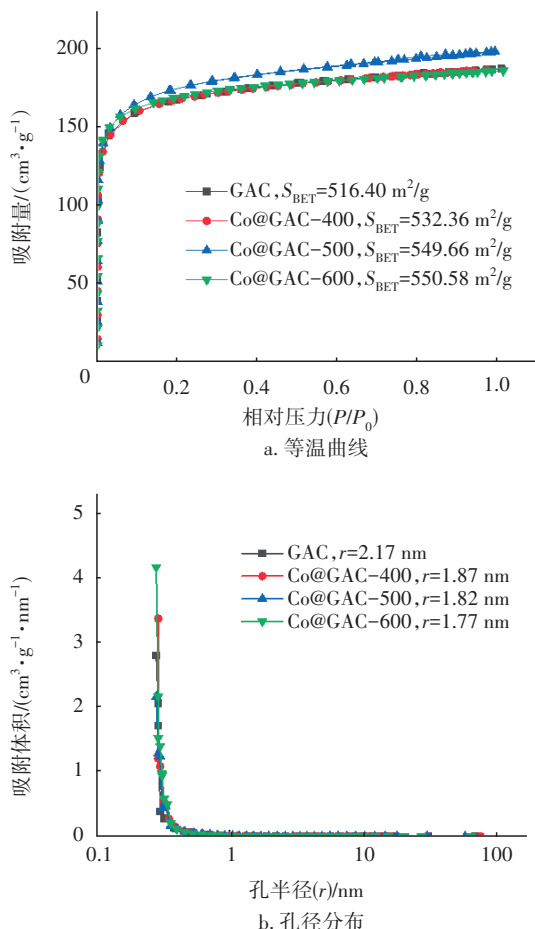
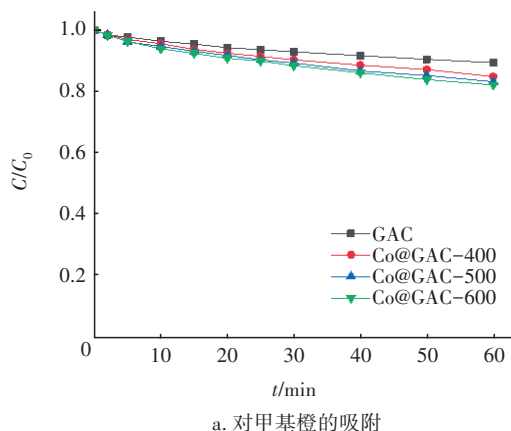


图3 GAC和Co@GAC的 N_2 吸附脱附等温曲线及孔径分布

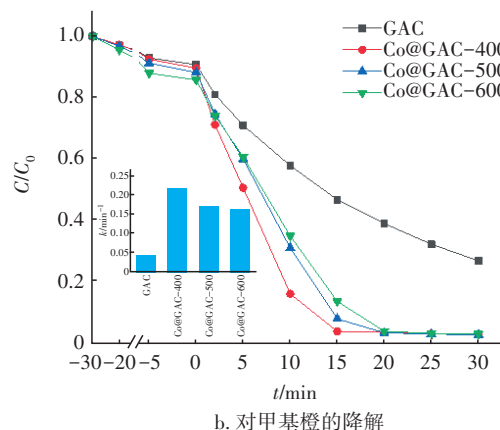
Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore diameter distribution of GAC and Co@GAC

2.2 Co@GAC活化PMS降解甲基橙

GAC和Co@GAC对甲基橙的吸附效果及GAC和Co@GAC/PMS体系对甲基橙的降解效果如图4所示。



a. 对甲基橙的吸附



b. 对甲基橙的降解

图4 GAC和Co@GAC对甲基橙的吸附及GAC和Co@GAC/PMS体系对甲基橙的降解效果

Fig.4 Adsorption of methyl orange by GAC and Co@GAC and degradation of methyl orange in GAC and Co@GAC/PMS system

① 吸附实验

图4(a)为GAC和Co@GAC在甲基橙浓度为20 mg/L条件下的吸附实验,吸附60 min后,GAC对甲基橙的吸附率为10.52%,Co@GAC-400对甲基橙的吸附率为15.04%,Co@GAC-500对甲基橙的吸附率为16.70%,Co@GAC-600对甲基橙的吸附率为17.77%。可以看出,GAC负载钴氧化物后吸附性能略有提升,而且随着煅烧温度的升高,Co@GAC的吸附效果也略有提高,这一结果与不同煅烧温度下Co@GAC比表面积的变化结果相一致,即比表面积越大,吸附效果越好。

② 降解实验

吸附实验后,考察Co@GAC催化降解甲基橙的效率。由于吸附实验结果显示在甲基橙浓度为20 mg/L条件下GAC和Co@GAC的吸附效果并不明显,因此,考虑到实验时长的吸附效果,选择催化降解的步骤为将催化剂先进行30 min的吸附,然后再加入PMS进行催化降解甲基橙。

如图4(b)所示,在GAC/PMS体系中,甲基橙的降解率为73.2%,说明GAC本身具有一定的催化性能,而在Co@GAC/PMS体系中,甲基橙的降解率都在短时间(20 min)内接近100%。这说明,GAC负载钴氧化物能够促进PMS的活化效能,促进甲基橙高效降解。

在Co@GAC-400/PMS体系中,甲基橙在反应15 min后就几乎完全降解,在Co@GAC-500/PMS体

系中,甲基橙几乎完全被降解需要 20 min,而在 Co@GAC-600/PMS 体系中,则同样需要 20 min 才能够实现甲基橙的降解率接近 100%。通过拟一级动力学方程来描述该降解体系也可以得出,在 Co@GAC-400/PMS 体系中甲基橙的降解反应速率常数 k 值最大,并随煅烧温度的升高而逐渐减小。这一结果表明,制备过程中煅烧温度较低时,Co@GAC/PMS 体系降解甲基橙的效率较高,而随着煅烧温度的升高,Co@GAC 活化 PMS 降解甲基橙的效能略微降低。

由于钴离子具有毒性,泄漏在水中会导致较为严重的污染,无法达到排放标准,因此,进一步检测了 Co@GAC/PMS 体系中钴离子溶出浓度。结果显示,在 Co@GAC-400/PMS 体系中,钴离子的溶出现象较为明显,浓度达到了 1.0 mg/L,这可能是由于钴酸盐在煅烧过程中反应并不完全,有部分钴酸盐残留,溶于水后产生钴离子。

由于钴离子对 PMS 具有较高的活化性能,因此,Co@GAC-400/PMS 体系相对于 Co@GAC-500/PMS 和 Co@GAC-600/PMS 体系降解甲基橙的效果较好,可能是由于 Co@GAC-400/PMS 体系中钴离子的参与。而 Co@GAC-500/PMS 和 Co@GAC-600/PMS 体系中几乎检测不到钴离子,说明升高煅烧温度能够明显抑制体系中钴离子的溶出。鉴于此,在接下来的实验中,选择催化性能较好且钴离子几乎无溶出的 Co@GAC-500 样品作为研究对象,以进一步考察其催化降解甲基橙的效能。

2.3 实验条件的影响

Co@GAC-500/PMS 体系中 Co@GAC-500 投加量、PMS 浓度、甲基橙浓度和初始 pH 对甲基橙降解的影响见图 5。

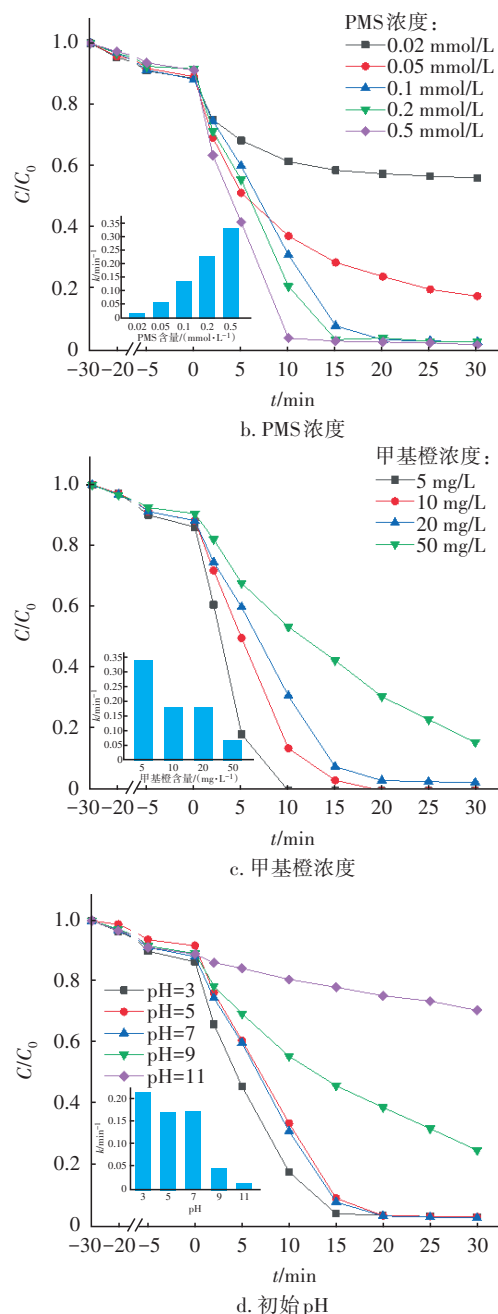
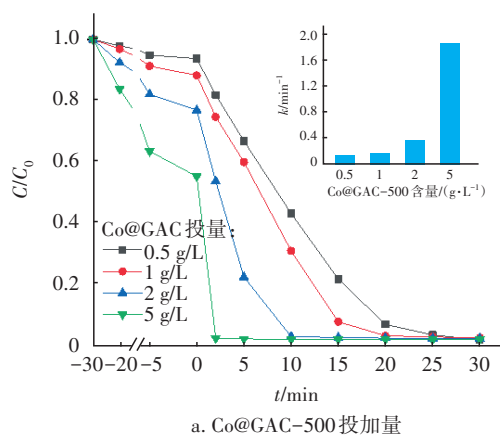


图 5 Co@GAC-500/PMS 体系中 Co@GAC-500 投加量、PMS 浓度、甲基橙浓度和初始 pH 对甲基橙降解的影响

Fig.5 Effects of the catalyst dose, PMS dose, methyl orange concentration, and pH on the degradation of methyl orange in the Co@GAC-500/PMS system

① Co@GAC-500 投加量

在甲基橙浓度为 20 mg/L、初始 pH 为 7、PMS 浓度为 0.1 mmol/L 的条件下,考察了不同 Co@GAC-500 投加量对甲基橙降解效率的影响。如图 5(a)所示,随着 Co@GAC-500 投加量由 0.5 g/L 增加到 5 g/L,30 min 后对甲基橙的吸附率有了明显的提升,由

6.24%增加到44.70%。而当加入PMS后,甲基橙的降解效率变化也相当明显,当体系中的Co@GAC-500投加量为0.5 g/L时,甲基橙在30 min内几乎降解完全;当体系中的Co@GAC-500投加量为1 g/L时,甲基橙在25 min内几乎降解完全;当体系中的Co@GAC-500投加量为2 g/L时,甲基橙在10 min内几乎降解完全;当体系中的Co@GAC-500投加量为5 g/L时,在2 min内几乎将甲基橙降解完全。

拟一级动力学方程显示,随着Co@GAC-500投加量的增加,反应速率常数 k 值逐渐增加,在投加量为5 g/L时 k 值达到了 1.84 min^{-1} 。其原因主要是Co@GAC-500投加量的增加不仅能够吸附更多的甲基橙,而且投加量的增加为反应体系提供了更多的活性位点,促进了PMS的活化,提高了对甲基橙的降解效率。

② PMS浓度

在甲基橙浓度为20 mg/L、初始pH为7、Co@GAC-500投加量为1 g/L的条件下,PMS浓度对甲基橙降解效率的影响如图5(b)所示,当PMS浓度由0.02 mmol/L提高到0.05 mmol/L时,体系反应30 min后,对甲基橙的降解率由43.98%迅速提升到82.45%;而当PMS浓度提升到0.1 mmol/L时对甲基橙的降解率在20 min时便接近100%。而当PMS浓度进一步增加到0.2 mmol/L和0.5 mmol/L时,甲基橙降解完全所用的时间分别提前到15 min和10 min。同样,随着PMS浓度的增加,反应速率常数 k 值也逐渐增加。由此可见,随着PMS浓度的增加,对甲基橙的降解效果越来越好,这主要是由于PMS浓度的提高使得同一时间内更多的PMS与催化剂的活性位点接触,产生更多的活性物质,促进了甲基橙的降解。

③ 甲基橙浓度

在初始pH为7、Co@GAC-500投加量为1 g/L、PMS浓度为0.1 mmol/L的条件下,考察了甲基橙浓度对降解效率的影响。如图5(c)所示,随着甲基橙浓度的增加,其降解效果逐渐降低,当甲基橙浓度为5 mg/L时,10 min便可降解完全,而当甲基橙浓度增加到10 mg/L时,反应进行15 min左右可以实现甲基橙100%降解,当甲基橙浓度继续增加到20 mg/L时,则需要反应20 min才能降解至96.68%。进一步地,当甲基橙浓度增加到50 mg/L时,反应进行30

min后,甲基橙的降解率为84.22%。随着甲基橙浓度增加到50 mg/L,其反应速率常数 k 值下降明显,由 0.34 min^{-1} 迅速下降至 0.06 min^{-1} 。由此可见,在当前反应条件下,当甲基橙浓度低于50 mg/L时都能够实现较好的降解效果。

④ 初始pH

在甲基橙浓度为20 mg/L、Co@GAC-500投加量为1 g/L、PMS浓度为0.1 mmol/L的条件下,考察了不同初始pH对甲基橙降解效率的影响。如图5(d)所示,在吸附阶段初始pH对甲基橙吸附效率影响不大,30 min后吸附率都在10%左右。当加入PMS后观察到,初始pH对甲基橙的降解效率影响较为明显,主要表现为随着初始pH的由低到高,甲基橙的降解效率逐渐降低。当初始pH为3时,体系反应15 min后甲基橙几乎被完全降解,而在初始pH为5和7时,甲基橙几乎被完全降解所需的时间差不多都在20 min,而当初始pH提高到9时,甲基橙的降解率迅速下降,体系反应30 min后对甲基橙的降解率为75.15%,当初始pH升至11时,反应30 min后甲基橙的降解率只有29.31%。通过反应速率常数 k 值变化同样可以看出,该体系下甲基橙的降解反应速率在酸性条件下较高,而在碱性条件下较低。在酸性条件下该体系降解效果更好的主要原因可能为:一是在初始pH较低条件下,Co@GAC-500负载的钴氧化物相对不够稳定,会产生一定量的钴离子泄漏,而这些钴离子会促进PMS的活化产生更多的活性物质,提高甲基橙的降解效率;二是在酸性条件下,甲基橙会发生变色反应,形成一个含有对位醌式结构的共轭体系,更易受到PMS活化的活性物质的攻击,从而提高了对甲基橙的降解效率。而由于PMS的 pK_a 为9.4,在碱性条件下,PMS主要以 SO_5^{2-} 离子形式存在,从而减少了PMS活化产生的硫酸根自由基等活性物质,导致甲基橙的降解率迅速下降^[16]。此外,在碱性环境中Co@GAC-500显负电,甲基橙分子同样显负电,从而使得两者之间相互排斥,影响降解效率。因此,对于碱性较大的染料废水在处理过程中可以适当调节pH以达到最佳的处理效果。

2.4 机理分析

Co@GAC/PMS和GAC/PMS体系中淬灭剂对甲基橙降解效果的影响见图6。为了探究Co@GAC/PMS体系在催化降解甲基橙过程中起主要作用的

活性物质,采用甲醇(MeOH)和叔丁醇(TBA)进行了一系列自由基淬灭实验。MeOH作为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的常用淬灭剂,其反应速率常数分别为 $(1.2\sim 2.8)\times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 和 $(1.6\sim 7.7)\times 10^7 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$,TBA是常用的 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂,其反应速率常数为 $(3.8\sim 7.6)\times 10^8 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 。

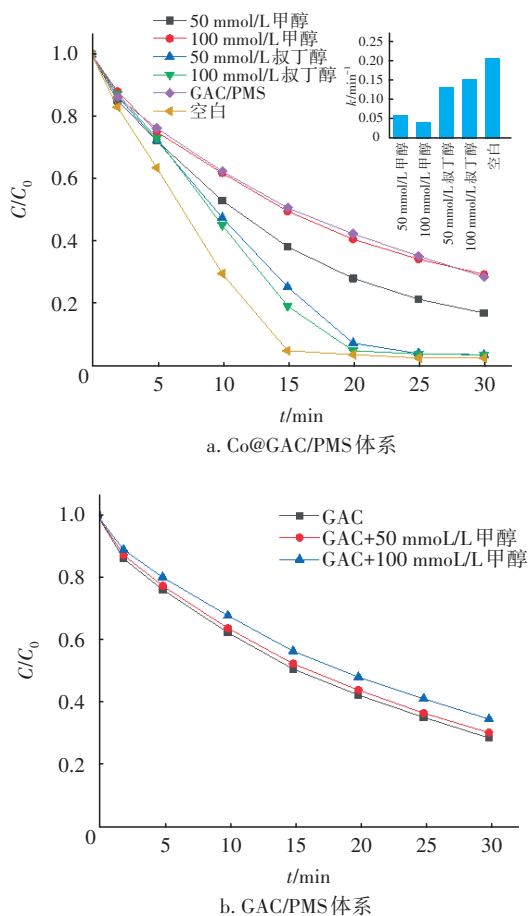


图6 Co@GAC/PMS和GAC/PMS体系中淬灭剂对甲基橙降解效果的影响

Fig.6 Effects of quenching agents on methyl orange degradation in the Co@GAC/PMS and GAC/PMS systems

如图6(a)所示,当在Co@GAC-500/PMS体系中加入过量的MeOH时,甲基橙的降解效率受到明显的抑制作用,当加入50 mmol/L的甲醇、反应30 min后,甲基橙的降解率降至83.29%,继续提高甲醇的浓度,当加入100 mmol/L的甲醇时,甲基橙的降解率降至70.79%,与不负载钴氧化物的GAC/PMS体系中甲基橙的降解率几乎一致。而当体系中分别加入50 mmol/L和100 mmol/L的TBA后,对甲基橙降解率的影响较小,在反应20 min后都能够达到95%以上,TBA的加入并没有明显抑制甲基橙的降

解效率。通过反应速率常数 k 值的变化也可以看出,加入过量的甲醇后,甲基橙的降解速率明显降低。相比于甲醇,加入过量的叔丁醇后,甲基橙的降解速率下降效果并不明显。以上结果显示,Co@GAC-500/PMS体系在降解甲基橙的过程中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 起主要作用,而 $\cdot\text{OH}$ 的贡献相对较小。

此外,进一步考察了GAC/PMS体系在催化降解甲基橙过程中起主要作用的活性物质,如图6(b)所示。

GAC/PMS体系中甲基橙的降解率并没有随着甲醇加入量的增加而发生明显的变化。当加入50 mmol/L甲醇后,甲基橙的降解率由71.60%下降到69.91%,继续增加甲醇至100 mmol/L,甲基橙的降解率只下降至65.51%。该结果显示,当不负载钴氧化物时,GAC/PMS体系中对甲基橙降解起主要作用的并不是 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,大量文献研究显示,碳基催化剂活化PMS主要通过非自由基的途径进行。

2.5 催化剂的重复利用性与稳定性

为了研究Co@GAC在活化PMS降解甲基橙的稳定性和可重复利用性,在甲基橙浓度为10 mg/L、初始pH为7、PMS浓度为0.2 mmol/L的条件下,通过多次回收并重复使用Co@GAC-500来考察其催化降解甲基橙的性能。在每次催化降解实验后,将Co@GAC-500滤出,并用去离子水清洗3次,然后在60℃下烘干6 h,烘干后用于下一次实验。

Co@GAC-500/PMS降解甲基橙的重复实验结果如图7所示。

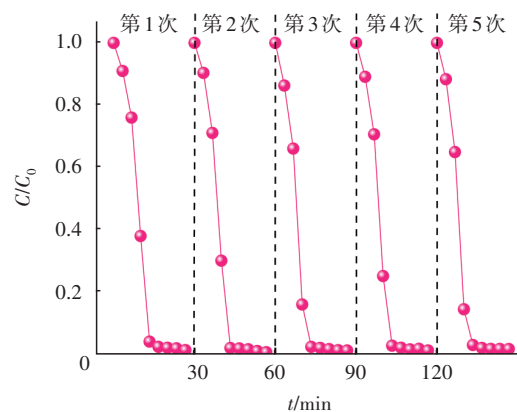


图7 Co@GAC-500/PMS降解甲基橙的重复实验

Fig.7 Reusability test on the Co@GAC-500/PMS system for methyl orange degradation

如图7所示,经过5次重复催化降解实验后,Co@GAC-500活化PMS降解甲基橙的效果几乎没有变化,都能在10 min内将甲基橙降解完全。

重复实验后Co@GAC-500的质量变化如表1所示。通过称量每次反应前后的Co@GAC-500的质量可以看出,在重复使用过程中Co@GAC-500质量的变化非常小。此外,通过反应前后的SEM图(见图8)可以看出,经过多次重复反应后,GAC表面依旧负载大量的钴氧化物。这都能够说明钴氧化物可以稳定地负载在GAC上,从而保障了其能够多次重复使用与良好的稳定性。

表1 重复实验后Co@GAC-500的质量变化

Tab.1 Weight change of Co@GAC-500 after repeated test

反应次数	未反应	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次
质量/g	0.020 7	0.020 3	0.020 3	0.020 1	0.019 5	0.019 0
质量损失率/%		1.93	1.93	2.90	5.80	8.21
质量损失/g		0.000 4	0.000 4	0.000 6	0.001 2	0.001 7

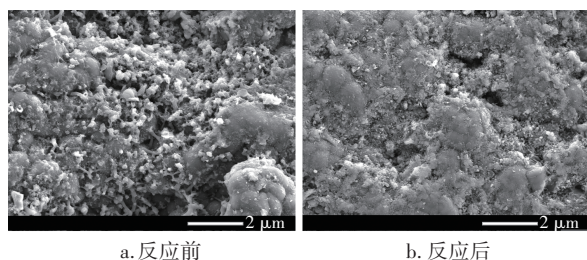


图8 Co@GAC-500反应前和反应后的SEM照片

Fig.8 SEM micrograph of Co@GAC-500 before and after reaction

3 结论

① 采用浸渍-煅烧的方法制备了Co@GAC催化剂,用于活化PMS降解甲基橙,通过SEM和BET等手段进行了表征。结果表明,钴氧化物成功均匀地负载到GAC上,并且钴氧化物的负载未破坏GAC的孔结构,有助于提高GAC的比表面积,能够为PMS的活化提供充足的活性位点,实现甲基橙的高效降解;随着煅烧温度的升高,钴离子的泄漏逐渐降低。

② 考察了实验条件对Co@GAC/PMS体系降解甲基橙效果的影响,结果表明,在煅烧温度为500℃时,Co@GAC能够在初始pH为7.0、甲基橙浓度为20 mg/L、PMS浓度为0.1 mmol/L、催化剂投加

量为1 g/L的条件下,反应25 min后,实现几乎全部甲基橙的降解。

③ 自由基淬灭实验结果表明, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是Co@GAC/PMS体系降解甲基橙的主要活性物质。经过5次重复催化降解实验后,Co@GAC催化剂表现出良好的稳定性和可重复利用性。

参考文献:

- [1] 国泛函. 工业染料废水处理工艺研究进展综述[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(11): 94-96.
GUO Fanhan. Summary of research progress on treatment process of industrial dye wastewater [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(11): 94-96 (in Chinese).
- [2] GAO Y J, ZHANG J, CHEN C W, *et al.* Functional biochar fabricated from waste red mud and cornstraw in China for acidic dye wastewater treatment [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 320: 128887.
- [3] 殷萍. 染料废水的高级氧化处理技术研究进展[J]. 广东化工, 2021, 48(8): 186-187, 183.
YIN Ping. Research progress of advanced oxidation treatment technology for dye wastewater [J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(8): 186-187, 183 (in Chinese).
- [4] WANG S X, GAO S S, TIAN J Y, *et al.* A stable and easily prepared copper oxide catalyst for degradation of organic pollutants by peroxymonosulfate activation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 387: 121995.
- [5] PENG J L, ZHOU H Y, LIU W, *et al.* Insights into heterogeneous catalytic activation of peroxymonosulfate by natural chalcopyrite: pH-dependent radical generation, degradation pathway and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 397: 125387.
- [6] 孔令帅. 纳米环境矿物材料活化过硫酸盐与活性氧形成机理分析[D]. 济南: 山东大学, 2020.
KONG Lingshuai. Activation of Persulfate with Nano-minerals Ecomaterials: Mechanistic Study of ROS Generation [D]. Jinan: Shandong University, 2020 (in Chinese).
- [7] LOU X Y, FANG C L, GENG Z N, *et al.* Significantly enhanced base activation of peroxymonosulfate by polyphosphates: kinetics and mechanism [J]. Chemosphere, 2017, 173: 529-534.
- [8] WANG W, CHEN M, WANG D B, *et al.* Different activation methods in sulfate radical-based oxidation for

- organic pollutants degradation: catalytic mechanism and toxicity assessment of degradation intermediates [J]. Science of the Total Environment, 2021, 772: 145522
- [9] 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.
- [10] ZHANG B T, ZHANG Y, TENG Y G, *et al.* Sulfate radical and its application in decontamination technologies [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2015, 45(16): 1756–1800.
- [11] CHEN X Y, CHEN J W, QIAO X L, *et al.* Performance of nano- Co_3O_4 /peroxymonosulfate system: kinetics and mechanism study using Acid Orange 7 as a model compound [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 80: 116–121.
- [12] ANIPSITAKIS G P, STATHATOS E, DIONYSIOU D. Heterogeneous activation of oxone using Co_3O_4 [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(27): 13052–13055.
- [13] 张笑丛, 王琮, 吴松海. 不同形貌氧化钴活化过一硫酸盐降解硝基酚[J]. 化学工业与工程, 2020(6): 38–47.
- ZHANG Xiacong, WANG Cong, WU Songhai. Degradation of nitrophenols in wastewater by peroxymonosulfate activated by cobalt oxide with different morphologies [J]. Chemical Industry and Engineering, 2020(6): 38–47 (in Chinese).
- [14] XU H, WANG D, MA J, *et al.* A superior active and stable spinel sulfide for catalytic peroxymonosulfate oxidation of bisphenol S [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 238: 557–567.
- [15] LI J, XU M, YAO G, *et al.* Enhancement of the degradation of atrazine through CoFe_2O_4 activated peroxymonosulfate (PMS) process: kinetic, degradation intermediates, and toxicity evaluation [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 1012–1024.
- [16] 赖树锋, 梁锦芝, 肖开棒, 等. Ag改性石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)可见光辅助活化过一硫酸盐降解罗贝明B [J]. 环境科学学报, 2021, 41(5): 1847–1858.
- LAI Shufeng, LIANG Jinzhi, XIAO Kaibang, *et al.* Visible light assisted peroxymonosulfate on Ag modified graphite phase carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) for Rhodamine B degradation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41(5): 1847–1858 (in Chinese).

作者简介: 宋双(1996–), 女, 山东青岛人, 硕士研究生, 主要研究方向为水质深度处理技术。

E-mail: 1826279078@qq.com

收稿日期: 2021-11-03

修回日期: 2021-12-05

(编辑: 衣春敏)

· 会议信息 ·

聚焦城市群水资源可持续利用与饮用水安全

2021年9月27日—28日, “城市群饮用水安全保障与科学输配会议暨粤港澳大湾区水安全联合创新中心首届论坛”在深圳举行。副市长张华、粤海控股董事长侯外林等出席论坛开幕式并致辞。

本届论坛旨在推进行业资源深度融合, 加强国际国内合作交流, 从学术和行业视角探讨城市群水安全保障、水资源可持续利用以及水务科技研究, 从推动水资源安全技术创新发展出发, 助力粤港澳大湾区高质量发展。论坛紧密围绕“城市群饮用水安全保障与科学输配”的主题, 采用特邀报告、专题报告、圆桌对话、优秀论文成果展示、水务技术产品展览相结合等形式, 深度探讨城市群水安全保障、水资源可持续利用以及科学输配等行业关注热点, 深入开展了学术交流、政策研讨、产品技术成果展示和产业合作。多名院士齐聚于此, 共同解读城市水安全保障与科学输配“密码”, 成为本届论坛的一大亮点。

论坛期间, 粤港澳大湾区(广东)水安全联合创新中心也于9月27日举行揭牌仪式。

论坛由广东粤海水务股份有限公司、广东省水利学会、城市水资源开发利用(北方)国家工程研究中心等联合粤港澳大湾区高校、行业协会等共同主办。

(信息来源: 深圳特区报)