

Ni/Co水滑石活化过一硫酸盐高效降解四环素

陈芳明, 李建军*, 张芷瑜, 郝跃龙

安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南

收稿日期: 2024年6月11日; 录用日期: 2024年7月19日; 发布日期: 2024年7月29日

摘要

本文采用了水热共沉淀法合成了Ni/Co水滑石, 并将其用于活化过一硫酸盐(PMS)高效降解四环素(TC)。通过进行不同的反应体系、氧化剂用量、催化剂用量、PH值、共存阴离子、循环实验和自由基猝灭等实验来评估催化剂的催化能力。结果表明: 在PMS添加量1.5 mmol/L、催化剂添加量为0.2 g/L、pH为7时, 催化效果最好可达到97.1%。共存阴离子 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 H_2PO_4^- 对催化剂的催化效果影响不大, 经过5次循环实验, TC的降解率仍能保持在80%以上。自由基猝灭实验表明, 在反应过程中自由基途径和非自由基途径均存在, 两种途径中起作用从大到小依次为 $^1\text{O}_2 > \text{SO}_4^- > \text{O}_2^- > \cdot\text{OH}$ 。

关键词

水滑石, 过一硫酸盐, 四环素, 水处理

Ni/Co Hydrotalcite Activated Peroxymonosulfate for Efficient Degradation of Tetracycline

Fangming Chen, Jianjun Li*, Zhiyu Zhang, Yuelong Hao

School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

Received: Jun. 11th, 2024; accepted: Jul. 19th, 2024; published: Jul. 29th, 2024

Abstract

This article synthesized Ni/Co hydrotalcite using hydrothermal co precipitation method and used

*通讯作者。

it to activate peroxymonosulfate (PMS) for efficient degradation of tetracycline (TC). The catalytic ability of the catalyst was evaluated by conducting different reaction systems, oxidant dosage, catalyst dosage, pH, coexisting anions, cycling experiments, and free radical quenching experiments. The results indicate that when the PMS addition is 1.5 mmol/L, the catalyst addition is 0.2 g/L, and the pH is 7, the best catalytic effect can reach 97.1%. The coexisting anions CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , and H_2PO_4^- have little effect on the catalytic performance of the catalyst. After 5 cycles of experiments, the degradation rate of TC can still be maintained above 80%. The free radical quenching experiment shows that both the free radical pathway and the non-free radical pathway exist during the reaction process, and the two pathways play a role in descending order from large to small: $^1\text{O}_2 > \text{SO}_4^- > \text{O}_2^- > \cdot\text{OH}$.

Keywords

Hydrotalcite, Peroxymonosulfate, Tetracycline, Water Treatment

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

四环素(TC)是一种典型的广谱抗生素,被广泛应用于临床医学和畜牧业等产业[1]。抗生素的广泛使用导致大量抗生素进入环境中,长期残留在环境中的抗生素可能会引发耐药性细菌和抗性基因的产生,并对陆生和水生生物造成慢性毒性作用[2] [3]。因此,水体中的抗生素不仅破坏生态环境,还对人体健康构成威胁。如何更有效地控制和去除水中的抗生素,减少其对人体健康和生态环境的影响,已成为当前水处理领域的热点问题[4] [5]。然而,由于TC的高稳定性和生物毒性,传统的TC去除方法,主要包括有吸附[6] [7]、膜分离[8]和光催化[9]等方法,很难高效地从环境中去除TC。因此,迫切需要找到一种更有效的策略来去除TC。

近年来,高级氧化工艺(AOP)已被用于有效去除染料和抗生素[10] [11]。AOPs是根据羟基自由基(HR-AOPs)和硫酸盐自由基(SR-AOPs)的生成进行分类的。基于硫酸根自由基的高级氧化技术因其强大的氧化能力和广泛的应用范围而备受关注。过一硫酸盐(PMS)的氧化还原电位为1.82 V,可以通过热、碱、光、过渡金属及其氧化物、碳材料等进行活化,生成具有更高氧化还原电位的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和硫酸根自由基(SO_4^-),从而氧化有机物[12] [13]。此外,PMS还可以通过生成单线态氧($^1\text{O}_2$)或通过表面电子转移形成络合物中间体的非自由基途径来氧化有机物[14]。特别是,含有Fe、Co和Ni等过渡金属氧化物的非均相催化反应由于其强氧化能力、避免二次污染和便于回收利用等优势,受到了广泛关注[15] [16]。

水滑石(LDHs)是一种由带正电的主层和可交换的层间阴离子组成的二维材料[17]。最近的研究强调了LDHs在类Fenton反应中作为催化剂去除各种有机污染物的优异性能,这是因为它们的化学成分可调且具有独特的层状结构[18] [19]。特别重要的是,LDH中的过渡金属阳离子可以通过其层状结构避免聚集或流失。因此,本研究采用了简单的水热共沉淀法合成了Ni/Co-LDH,并将其用于活化PMS高效降解TC。研究了氧化剂用量、催化剂用量、pH值、共存阴离子等因素对降解效果的影响,并进行了自由基淬灭实验确定了降解过程中主要反应活性物种,旨在扩展LDHs在水体有机污染物处理中的应用潜力。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

化学试剂：盐酸四环素(TC)，过硫酸氢钾(PMS)，六水硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，六水硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，甲醇(MeOH)，叔丁醇(TBA)，对苯醌(p-BQ)，糠醇(FFA)，氢氧化钠(NaOH)，盐酸(HCl)，碳酸钠(Na_2CO_3)，硫酸钠(Na_2SO_4)，氯化钠(NaCl)，磷酸二氢钾(KH_2PO_4)。上述所有试剂均购自阿拉丁化学试剂有限公司且均为分析级试剂，所有实验均使用去离子水。

试验仪器：DZF-6050 真空干燥箱、FA1004 电子天平、JK-100 超声波清洗器、移液枪、JJ-6B 六联异步电动搅拌器、UV-5100 分光光度计等。

2.2. Ni/Co-LDH 的制备

Ni/Co-LDH 采用水热共沉淀法制备。将 20 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 10 mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶 50 mL 去离子水中，超声震荡 30 min 得到混合盐溶液。向混合盐溶液中逐滴加入 2 mol/L 的 NaOH 溶液，将溶液的 pH 值调至 10，并在室温下搅拌 3 小时。然后将混合物放入水热反应釜中，在 105°C 下放置 18 小时。反应结束后，抽滤，并将沉淀物分别用去离子水和无水乙醇洗涤至中性。然后将沉淀物在烘箱中真空干燥以获得 Ni/Co-LDH。

2.3. TC 的浓度测试

配置浓度为 0、2、4、6、8、10 mg/L 的四环素溶液，利用紫外可见分光光度计(UV-5100)在特定波长 357 nm 处测定其吸光度，绘制一条标准曲线，得其标准方程为：

$$Y = 0.0346 + 0.03463 X, R^2 = 0.9999 \quad (1)$$

式中，Y：吸光度；X：浓度(mg/L)。

2.4. Ni/Co-LDH 催化剂的性能测试

所有氧化实验均在一系列 250 mL 烧杯中进行。将 200 mL 浓度为 50 mg/L 的四环素溶液加入烧杯内，恒速搅拌器搅拌，温度均控制在 25°C，同时加入 Ni/Co-LDH 和 PMS 即可开始计时，在一定间隔时间内，取出 3 mL 试样并立即使用 0.1 mL MeOH (100 mmol/L) 淬灭反应，使用分光光度计检测反应溶液吸光度，计算溶液反应溶液抗生素浓度。

3. 结果与讨论

3.1. 不同反应体系中 TC 的去除

Ni/Co-LDH 的催化活性通过比较不同系统中的 TC 去除率来评估。如图 1 所示，反应 45 分钟后 Ni/Co-LDH 体系和 PMS 体系对四环素去除率分别为 21.7% 和 41.9%。结果表明，Ni/Co-LDH 催化剂对 TC 具有一定吸附性。在没有催化剂的条件下，PMS 的对 TC 的降解率相对较低。在同时存在 Ni/Co-LDH 和 PMS 的反应体系中，TC 的降解率可达到 97.1%。这表明 Ni/Co-LDH 可以有效活化 PMS，显著的提高 PMS 的氧化能力。

3.2. PMS 用量对催化效果的影响

研究发现，PMS 的用量对 TC 的降解有着直接影响。如图 2 所示，当 PMS 添加量为 0.5 mmol/L、1.0 mmol/L、1.5 mmol/L、2.0 mmol/L 时，45 min 内 TC 的去除率分别为 76.5%、86.1%、96.1% 和 97.6%。随

着 PMS 添加量的增加, TC 的去除率也在逐渐的提高。但添加量超过 1.5 mmol/L 时, TC 的去除率提升的并不明显, 可能是随着 PMS 添加量的提升, 自由基本体会发生自淬灭反应从而导致氧化能力减弱。故后续实验中选用浓度为 1.5 mmol/L 的 PMS 添加量。

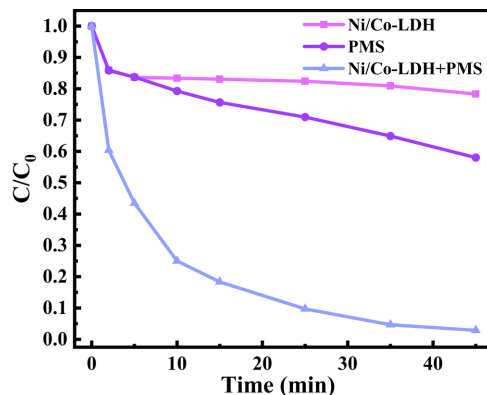


Figure 1. Comparison of TC removal in various systems
图 1. 不同体系下 TC 去除的比较

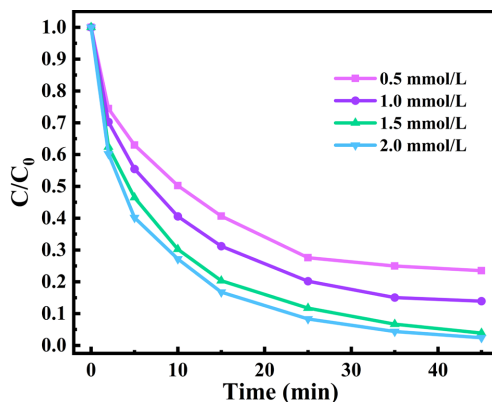


Figure 2. Effect of different PMS dosage on TC removal
图 2. PMS 浓度对 TC 去除率的影响

3.3. 催化剂用量对催化效果的影响

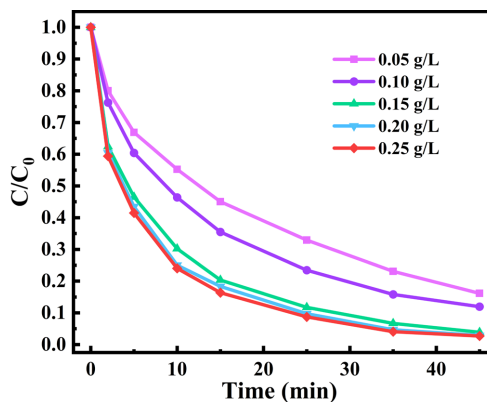


Figure 3. Effect of different catalyst dosage on TC removal
图 3. 催化剂用量对 TC 去除率的影响

如图 3 所示, 催化剂的用量对 TC 的去除率也会显著影响。当催化剂添加量从 0.05 g/L 增加到 0.25 g/L 时, 45 min TC 的降解率从 83.8% 增加到了 97.3%。随着 Ni/Co-LDH 催化剂添加量的增加, TC 的去除率也在增加。催化剂添加量为 0.20 g/L 时, TC 的去除率为 97.1%, 与催化剂添加量为 0.25 g/L 时差距不大。基于经济环保的角度, 选择浓度 0.20 g/L 的 Ni/Co-LDH 为催化剂最佳添加量。

3.4. pH 值对催化效果的影响

如图 4 所示, pH 值同样会对催化剂的效果产生较大影响。在 pH = 2 时, TC 的去除率仅为 55.5%。随着 pH 的逐渐升高, TC 的去除率也在逐渐升高。当 pH = 7 时, TC 的去除率达到了最高, 为 97.1%。随着 pH 值的进一步提高, TC 的去除率又会逐渐下降。在 pH = 12 时, TC 的去除率为 74.3%。在强碱性条件下, 具有较低氧化还原电位和较短半衰期的·OH 会清除 SO_4^- 并作为主要活性物种。结果表明, 催化剂在中性条件下, 具有优异的催化效果, 在弱酸弱碱条件下也有着不错的表现。

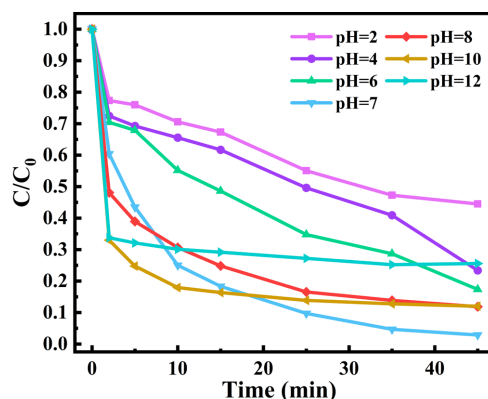


Figure 4. Effect of different pH on TC removal
图 4. 不同 pH 对 TC 去除率的影响

3.5. 共存阴离子对催化效果的影响

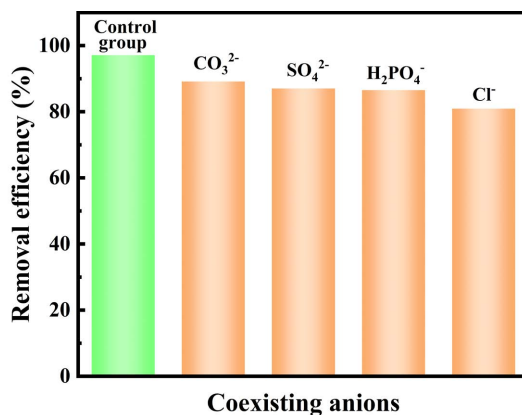


Figure 5. Effect of coexisting anions on TC removal
图 5. 共存阴离子对 TC 去除率的影响

由于实际水体中往往含有各种阴离子, 这些阴离子可能会影响四环素的降解过程, 因此有必要进行共存阴离子离子实验。本研究中, 分别使用了 50 mg/L 的 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 、 NaCl 和 KH_2PO_4 来探究 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 H_2PO_4^- 对催化效果的影响。如图 5 所示, 在 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 H_2PO_4^- 存在的情况下, TC

的去除率分别降至 89.1%、87.0%、86.5% 和 81.9%。虽然体系中共存阴离子的存在对催化作用有一定的作用但总体影响不大，表明 Ni/Co-LDH 催化剂环境承受能力较强。

3.6. 催化剂的循环使用性能

Ni/Co-LDH 具有一定的磁性，可以通过磁铁进行高效磁分离多次回收利用，将分离后的样品进行了五次循环使用实验。如图 6 所示，5 次循环实验 TC 的去除率分别为 97.1%、92.8%、87.9%、82.6% 和 80.2%，表明催化剂具有良好的循环稳定性。

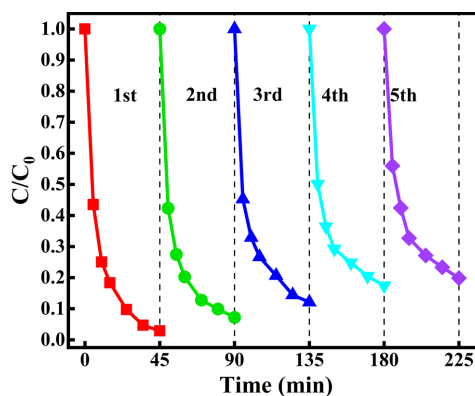


Figure 6. Results of cyclic experiments

图 6. 循环实验结果

3.7. 自由基猝灭实验

基于 PMS 的高级氧化技术是通过反应产生的具有强氧化性的活性物种来消除有机物，包括自由基途径和非自由基途径。用四种不同的清除剂猝灭反应物种，以检测 Ni/Co-LDH/PMS 系统中其主要作用的活性物种。分别用 TBA、p-BQ、MeOH 和 FFA 快速猝灭 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 。如图 7 所示，当体系中加入 TBA、p-BQ、MeOH 和 FFA 时，TC 的去除率分别为 89.4%、85.6%、72.4% 和 47.9%。结果表明，在反应过程中自由基途径和非自由基途径均存在，两种途径中起作用从大到小依次为 $^1\text{O}_2 > \text{SO}_4^{\cdot-} > \text{O}_2^{\cdot-} > \cdot\text{OH}$ 。

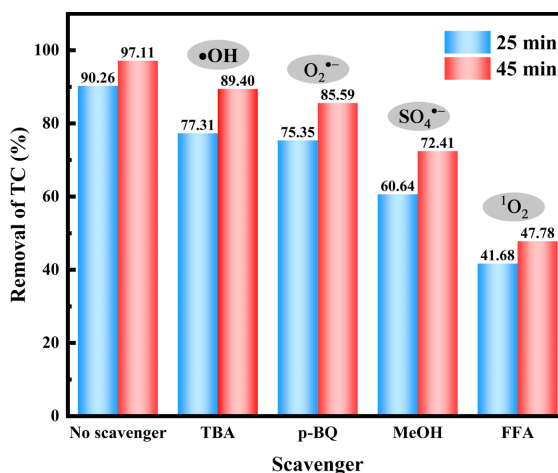


Figure 7. Effects of ROS quenching tests

图 7. 自由基猝灭实验

4. 结论

1) 本研究采用了简单的水热共沉淀法合成了 Ni/Co-LDH, 并将其用于活化 PMS 高效降解 TC。Ni/Co-LDH/PMS 系统对 TC 降解率最佳可达到 97.1%。

2) 共存阴离子 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 H_2PO_4^- 对催化剂的催化效果影响不大, 表明 Ni/Co-LDH 催化剂环境承受能力较强。经过 5 次循环实验, TC 的降解率仍能保持在 80% 以上, 表明催化剂具有良好的循环稳定性。

3) 自由基猝灭实验表明, 在反应过程中自由基途径和非自由基途径均存在, 两种途径中起作用从大到小依次为 $^1\text{O}_2 > \text{SO}_4^{\cdot-} > \text{O}_2^- > \cdot\text{OH}$ 。

参考文献

- [1] Yang, Y., Gong, F., Liu, X., Li, Y., Chen, Q. and Pan, S. (2024) Construction of NiP/Ni(OH)₂/Ag-ZIF Photocatalyst with 2-Methylimidazole Framework for Rapid Removal of Tetracycline. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **683**, Article ID: 132997. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132997>
- [2] He, N., Yu, Z., Yang, G., Tan, Q., Wang, J. and Chen, Y. (2024) Designing with A-Site Cation Defects in LaFeO₃: Removal of Tetracycline Hydrochloride in Complex Environments Using Photo-Fenton Synergy. *Chemical Engineering Journal*, **484**, Article ID: 149613. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149613>
- [3] Yang, J., Du, Y., Li, W., Shan, S., Hu, T. and Su, H. (2024) Iron Oxide/alginate Hydrogel Composites for Removal of Tetracycline via Adsorption-Coupled Fenton-Like Reaction. *Materials Chemistry and Physics*, **315**, Article ID: 129034. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129034>
- [4] Feng, S., Xie, T., Wang, J., Yang, J., Kong, D., Liu, C., et al. (2023) Photocatalytic Activation of PMS over Magnetic Heterojunction Photocatalyst SrTiO₃/BaFe₁₂O₁₉ for Tetracycline Ultrafast Degradation. *Chemical Engineering Journal*, **470**, Article ID: 143900. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143900>
- [5] An, B., Liu, J., Zhu, B., Liu, F., Jiang, G., Duan, X., et al. (2023) Returnable Mos2@carbon Nitride Nanotube Composite Hollow Spheres Drive Photo-Self-Fenton-Pms System for Synergistic Catalytic and Photocatalytic Tetracycline Degradation. *Chemical Engineering Journal*, **478**, Article ID: 147344. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147344>
- [6] Zhang, D., He, Q., Hu, X., Zhang, K., Chen, C. and Xue, Y. (2021) Enhanced Adsorption for the Removal of Tetracycline Hydrochloride (TC) Using Ball-Milled Biochar Derived from Crayfish Shell. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **615**, Article ID: 126254. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126254>
- [7] Li, Y., Fu, M., Wang, R., Wu, S. and Tan, X. (2022) Efficient Removal TC by Zn@SnO₂/PI via the Synergy of Adsorption and Photocatalysis under Visible Light. *Chemical Engineering Journal*, **444**, Article ID: 136567. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136567>
- [8] Xu, H., Deng, Y., Li, M., Zhang, K., Zou, J., Yang, Y., et al. (2023) Removal of Tetracycline in Nitrification Membrane Bioreactors with Different Ammonia Loading Rates: Performance, Metabolic Pathway, and Key Contributors. *Environmental Pollution*, **332**, Article ID: 121922. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121922>
- [9] Zhang, C., Ni, J., Ding, N. and Liu, H. (2023) Visible-Light-Assisted PMS Activation by Heterojunction Photocatalyst MgIn₂S₄/Bi₂O₃ for Tetracycline Degradation. *Catalysis Communications*, **183**, Article ID: 106773. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106773>
- [10] Dhiman, P., Kumar, A., Rana, G. and Sharma, G. (2023) Cobalt-Zinc Nanoferrite for Synergistic Photocatalytic and Peroxymonosulfate-Assisted Degradation of Sulfosalicylic Acid. *Journal of Materials Science*, **58**, 9938-9966. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08669-z>
- [11] Le, V., Nguyen, T., Doong, R., Chen, C., Tran, C. and Dong, C. (2023) Peroxymonosulfate Activation over Ni-Co₂O₄/MnOOH for Enhancing Ciprofloxacin Degradation in Water. *Environmental Technology & Innovation*, **30**, Article ID: 103117. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103117>
- [12] You, Y., Xu, G., Yang, X., Liu, Y., Ma, X. and Ji, Y. (2024) Cu-Fe-Ni Layered Hydroxides/Magnetic Biochar Composite as Peroxymonosulfate Activator for Removal of Enrofloxacin. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **683**, Article ID: 133082. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.133082>
- [13] Gao, S., Pan, J., Zhang, Y., Zhao, Z. and Cui, J. (2024) Mn-NSC Co-Doped Modified Biochar/permonosulfate System for Degradation of Ciprofloxacin in Wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **680**, Article ID: 132640. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132640>
- [14] Tan, Y., Li, C., Sun, Z., Bian, R., Dong, X., Zhang, X., et al. (2020) Natural Diatomite Mediated Spherically Monodispersed CoFe₂O₄ Nanoparticles for Efficient Catalytic Oxidation of Bisphenol a through Activating Peroxymonosul-

-
- fate. *Chemical Engineering Journal*, **388**, Article ID: 124386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124386>
- [15] Li, J., Li, S., Cao, Z., Zhao, Y., Wang, Q. and Cheng, H. (2023) Heterostructure CoFe₂O₄/Kaolinite Composite for Efficient Degradation of Tetracycline Hydrochloride through Synergetic Photo-Fenton Reaction. *Applied Clay Science*, **244**, Article ID: 107102. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107102>
- [16] Gong, C., Chen, F., Yang, Q., Luo, K., Yao, F., Wang, S., *et al.* (2017) Heterogeneous Activation of Peroxymonosulfate by Fe-Co Layered Doubled Hydroxide for Efficient Catalytic Degradation of Rhoadmine B. *Chemical Engineering Journal*, **321**, 222-232. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.117>
- [17] Bai, J., Zhang, X., Wang, C., Li, X., Xu, Z., Jing, C., *et al.* (2024) The Adsorption-Photocatalytic Synergism of LDHs-Based Nanocomposites on the Removal of Pollutants in Aqueous Environment: A Critical Review. *Journal of Cleaner Production*, **436**, Article ID: 140705. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140705>
- [18] Deng, J., Xiao, L., Yuan, S., Wang, W., Zhan, X. and Hu, Z. (2021) Activation of Peroxymonosulfate by Cofeni Layered Double Hydroxide/Graphene Oxide (LDH/GO) for the Degradation of Gatifloxacin. *Separation and Purification Technology*, **255**, Article ID: 117685. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117685>
- [19] Zhang, S., Zhang, L., Liu, L., Wang, X., Pan, J., Pan, X., *et al.* (2022) NiCo-LDH@MnO₂ Nanocages as Advanced Catalysts for Efficient Formaldehyde Elimination. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **650**, Article ID: 129619. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129619>