

doi:10.11835/j.issn.2096-6717.2019.177

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



# 硅基高分散钴氧化物活化亚硫酸盐 降解有机污染物的效能

郑怀礼<sup>1a, 1b</sup>, 肖伟龙<sup>1a</sup>, 黄文璇<sup>1a</sup>, 丁魏<sup>1a, 1b</sup>, 李关侠<sup>2</sup>, 胡超<sup>1a</sup>

(1. 重庆大学 a. 环境与生态学院; b. 重庆市水处理混凝剂工程技术研究中心, 重庆 400045;  
2. 深圳准诺检测有限公司, 广东 深圳 518117)

**摘要:**近年来,基于硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )的高级氧化技术(SR-AOPs)迅速发展,高效稳定地产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  自由基的催化剂及相关机制成为新的研究重点。采用氨水改性吸附焙烧法制备非均相硅基高分散钴氧化物( $\text{CoNSi}$ )催化剂,用于活化工业副产物亚硫酸盐( $\text{S(IV)}$ ),进而以废治污降解污染物。分别研究了不同 pH 值、不同  $\text{CoNSi}$  和亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )投加量、不同橙黄 II (AO7)浓度以及氧气对底物降解效能的影响,分析了亚硫酸盐浓度和 AO7 浓度对 AO7 降解反应初始速率的影响。结果表明:当反应 pH 值为 9.0,  $\text{CoNSi}$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  投加量分别为 0.25 g/L 和 1.0 mM, AO7 浓度为 7 mg/L, 氧气存在的条件下, AO7 的降解率可达到 79.4%。此外,序批实验证明了  $\text{CoNSi}$  活化亚硫酸盐的稳定性,自由基抑制实验证明了  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  自由基是降解 AO7 的主要活性物种。

**关键词:** 硫酸根自由基; 钴氧化物; 亚硫酸盐; 橙黄 II; 高级氧化技术

中图分类号: X703.1 文献标志码: A 文章编号: 2096-6717(2020)02-0188-07

## Effect of highly dispersed cobalt oxides based silicon activate sulfite to degrade organic compounds

Zheng Huaili<sup>1a, 1b</sup>, Xiao Weilong<sup>1a</sup>, Huang Wenxuan<sup>1a</sup>, Ding Wei<sup>1a, 1b</sup>, Li Guanxia<sup>2</sup>, Hu Chao<sup>1a</sup>

(1a. College of Environment and Ecology; 1b. Chongqing Engineering Research Center of Water Treatment Coagulant, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. Shenzhen Zhunuo Test Technology Co., Ltd, Shenzhen 518117, Guangdong, P. R. China)

**Abstract:** In recent years, advanced oxidation technology (SR-AOPs) based on sulfate radical ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) is developing rapidly. The catalysts and related mechanisms for the stable and efficient generation of  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  have been focused by researcher. In this work, the heterogeneous silicon-based highly dispersed cobalt oxide ( $\text{CoNSi}$ ) was synthesized through ammonia modified adsorption roasting method. Moreover,  $\text{CoNSi}$  was used to activate the industrial by-product sulfite ( $\text{S(IV)}$ ) to achieve the purpose of “waste control by

收稿日期: 2019-09-22

基金项目: 中国博士后科学基金(2019M653340); 国家级大学生创新创业训练计划(201910611104); 重庆市技术创新与应用示范专项重点研发项目(cstc2018jszx-zdyfxmX0002)

作者简介: 郑怀礼(1957-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事水处理及水处理剂研究, E-mail: zhl@cqu.edu.cn.

Received: 2019-09-22

**Foundation items:** China Postdoctoral Science Foundation (No. 2019M653340); National Training Program of Innovation and Entrepreneurship for Undergraduates (No. 201910611104); Chongqing Key Technological Innovation and Application Demonstration Projects (No. cstc2018jszx-zdyfxmX0002)

**Author brief:** Zheng Huaili (1957-), professor, doctoral supervisor, main research interests: water treatment and water treatment material, E-mail: zhl@cqu.edu.cn.

waste". The effect of pH value, CoNSi and sodium sulfite ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) dosages, AO7 concentration, and oxygen on the degradation of AO7 was investigated separately. Furthermore, the effect of sulfite concentration and AO7 concentration on the initial rate of AO7 degradation reaction was analyzed. The results indicated that the degradation efficiency of AO7 in aerobic environment could reach 79.4% under the conditions of initial pH of 9.0, CoNSi of 0.25 g/L,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  of 1.0 mM and AO7 of 7 mg/L. Moreover, the stability of CoNSi activated sulfites was demonstrated by sequencing experiments. Radical trapping experiments elucidated that  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  is the main active species in this system.

**Keywords:** sulfate radical; cobalt oxides; sulfite; acid orange 7; advanced oxidation technology

相对于传统的基于羟基自由基( $\text{HO}^{\cdot}$ )的高级氧化技术,基于  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  自由基的高级氧化技术具有 pH 值适用范围更广,氧化还原电位(2.5~3.1 V)更高,作用时间更持久的优点<sup>[1-2]</sup>。近年来,生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  自由基的主要方法是使用过渡金属活化过硫酸盐(PS)和过一硫酸氢盐(PMS)<sup>[3-4]</sup>。如 Jiang 等<sup>[5]</sup>采用  $\text{Fe}^{2+}$  活化 PS 产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  降解了双酚 A, Anipsitakis 等<sup>[6]</sup>研究了不同过渡金属活化 PMS 生成了  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  降解有机污染物 2,4-二氯酚的效能,其活性按对有机物的效果排序: $\text{Ni}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Mn}^{2+} < \text{V}^{3+} < \text{Ce}^{3+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Ru}^{3+} < \text{Co}^{2+}$ 。但是,均相体系中过渡金属离子对环境存在潜在危害,PS 使用成本高、毒性大,PMS 在近中性条件下结构不稳定<sup>[7-9]</sup>。因此,寻求  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的潜在硫源成为新的研究热点。Xie 等<sup>[10]</sup>研究发现,在模拟日光下的条件下,零价铁离子能够活化过亚硫酸盐,生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  降解有机污染物;Sun 等<sup>[11]</sup>发现了高铁酸盐也能活化亚硫酸盐生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  高效降解 N,N-二乙基-3-间甲苯甲酰胺;Ding 等<sup>[12]</sup>则发现近中性条件下  $\text{Cu}^{2+}$  活化亚硫酸盐氧化了 As(III),并证明了  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  是体系中起主要作用的活性物种,这充分说明了亚硫酸盐具有替代过硫酸盐和过一硫酸氢盐的潜能。笔者针对过渡金属离子活化 PS、PMS 体系的缺陷,制备了新型非均相硅基高分散钴氧化物催化剂,并深入研究了相关因素对 CoNSi 催化剂活化亚硫酸盐体系(CoNSi-S(IV))降解橙黄 II 的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料和仪器

实验使用的所有化学药品均为分析纯,由成都市科隆化工品有限公司提供;用于制备硅基高分散钴氧化物的二氧化硅的颗粒大小在 120~180  $\mu\text{m}$  范围内,由青岛邦凯高新技术材料有限公司提供;实验

主要使用的仪器有 ME104 电子天平, TU-1901 双光束紫外可见分光光度计, pH S-3C 型 pH 计等;实验使用的水均为去离子水(18.2 M $\Omega$  cm)。

采用氨水改性吸附焙烧法制备了硅基高分散钴氧化物催化剂。制备方法:准确称取一定质量的六水硝酸钴溶于 40 mL 去离子水中,之后逐滴加入 10 mL 氨水(15 mM),迅速用硝酸调节溶液的 pH 值至 11.0,搅拌一段时间之后,加入一定质量的二氧化硅,继续搅拌 3 h,然后离心分离沉淀物,用去离子水反复冲洗,将所得的固体材料在 60  $^{\circ}\text{C}$  烘箱中烘干,过夜,最后放在马弗炉中 400  $^{\circ}\text{C}$  焙烧 2 h,待温度降至室温,取出材料干燥密封保存。

### 1.2 实验方法

实验在放置于恒温水浴锅的反应器中进行,所有实验均平行 3 次。首先,取一定量的 CoNSi 催化剂和 AO7 标准储备液加入装有 200 mL 去离子水的反应器中,持续搅拌,调节反应液的 pH 值。然后,加入一定量的亚硫酸钠标准储备液,开启反应,在 0、1、3、5、10、15、20 min 时分别取样,并立即加入至硫氰酸钾溶液中混合均匀。最后,使用分光光度计测定其吸光度。

### 1.3 CoNSi 催化剂的表征

将制备的 CoNSi 催化剂研磨粉碎,然后加入到一定量的乙醇溶液中超声,使之分散均匀,最后沉积在碳支持膜上,再使用场发射透射电子显微镜(FETEM)观察其微观结构,并用能量色散 X 射线谱(EDS)能谱仪分析 CoNSi 催化剂的化学成分。

## 2 结果和讨论

### 2.1 CoNSi 催化剂的形貌和组成

利用 EDS 能谱仪对硅基钴氧化物催化剂的化学成分的定性、定量分析结果如图 1 所示,催化剂主要由 Si、O、Co 组成,钴与硅的原子比约为 3.99:

100,表明钴成功负载到硅胶上;利用 FETEM 对 CoNSi 催化剂的微观结构进行了表征,结果如图 2 所示,可以看到许多直径约为  $3.2 \pm 0.7$  nm 的深色纳米颗粒均匀分散在硅胶支架上,不产生局部聚集。表明通过氨水改性吸附焙烧法能够使钴氧化物负载到硅胶上的。

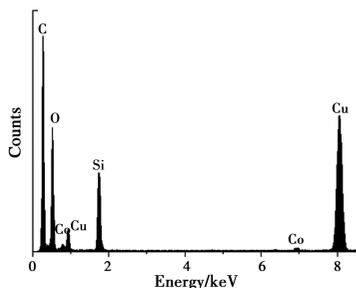


图 1 CoNSi 催化剂的 EDS 谱

Fig. 1 The EDS spectrum of CoNSi catalyst

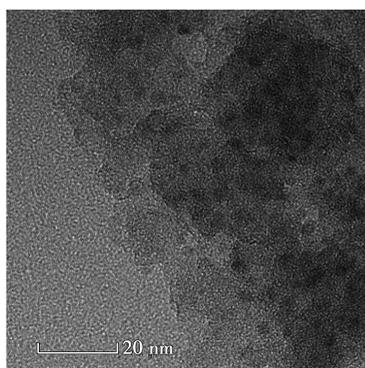


图 2 CoNSi 催化剂的 TEM 图

Fig. 2 The TEM image of CoNSi catalyst

## 2.2 对照实验的影响

控制反应初始的 pH 值为 9.0, CoNSi 的浓度为 0.25 g/L,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的浓度为 1.0 mM, AO7 的浓度为 7 mg/L, 温度恒定为 30 °C, 转速恒定为 300 r/min, 考察不同体系对底物的降解效能的影响, 结果见图 3。当反应液中 CoNSi 或  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  单独存在时, AO7 几乎没有被降解, 同时, 也排除了 CoNSi 催化剂在该条件下吸附 AO7 的可能性; 当反应液中  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  同时存在时, 开启反应 20 min 后, AO7 的降解率仅为 32.4%, 而当反应液中 CoNSi 和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  同时存在时, AO7 的降解率可以达到 79.4%。这表明, CoNSi 和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的共同作用导致了 AO7 的降解, 并且相比  $\text{Co}_3\text{O}_4$  材料, CoNSi 催化剂和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的共同作用明显提高。

## 2.3 pH 值的影响

反应 pH 值是催化反应中的重要影响因素。研

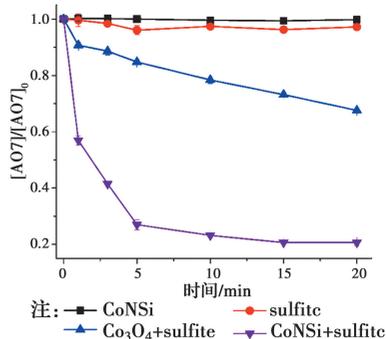


图 3 对照实验对 AO7 的降解影响

Fig. 3 The effect of control experiment on the degradation of AO7

究 pH 值分别为 4.0、6.0、8.0、9.0、10.0 时 CoNSi-S(IV) 体系的降解效能, 结果见图 4。当 pH 值为 4.0 和 6.0 时, AO7 的降解率分别为 24.7% 和 29.8%, pH 值由 8.0 升至 9.0 时, AO7 的降解率由 60.8% 升至 79.4%, 然而, 当 pH 值升至 10.0 时, AO7 的降解率下降至 54.7%。

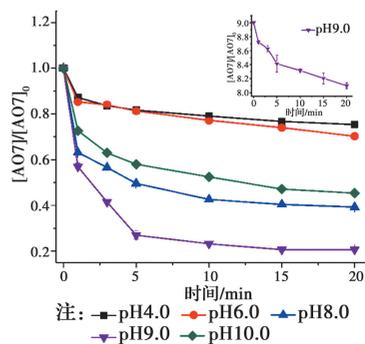


图 4 初始 pH 值对 AO7 的降解影响

Fig. 4 The effect of initial pH on the degradation of AO7

在非均相 CoNSi-S(IV) 体系中, 导致这种初始 pH 值对 AO7 去除显著影响的原因是多方面, 体现在表 1 CoNSi-S(IV) 体系的反应式中。首先, 亚硫酸盐的形态与 pH 值紧密相关。在 pH 为 4.0~10.0 的条件下, S(IV) 存在的形式主要为  $\text{HSO}_3^-$  和  $\text{SO}_3^{2-}$  两种, 当 pH 值为 4~7 时, 以  $\text{HSO}_3^-$  为主, 当 pH 大于 9.0 时, 以  $\text{SO}_3^{2-}$  为主。所以, 在 pH 值大于 9.0 时, AO7 被高效降解的结果说明此时占据主导地位的  $\text{SO}_3^{2-}$  容易被 CoNSi 活化。

其次, 反应 pH 值可能影响活性金属的形态。在碱性条件下, 金属氧化物表面会发生去质子化反应, CoNSi 催化剂表面可能会生成  $>\text{Co}(\text{II})\text{-OH}$  羟基络合物(反应式 R1), 这有利于  $>\text{Co}(\text{II})\text{-OH}$  与  $\text{SO}_3^{2-}$  相互接触反应生成内球配合物  $\text{Co}(\text{II})\text{-SO}_3$ (反应式 R2); 而在酸性或中性条件下,  $>\text{Co}(\text{II})\text{-OH}$

OH 络合物的表面可形成水化壳层或与  $\text{HSO}_3^-$  生成外球配合物,这会降低 CoNSi 活化 S(IV) 的效率<sup>[13-14]</sup>。

此外,pH 值还会影响硫氧根自由基的链式反应(反应式 R5 ~ R12)<sup>[4,13,15]</sup>。在碱性条件下, $\text{SO}_5^{\cdot-}$  和 S(IV) 的  $\text{SO}_3^-$  形态反应生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的反应速率常数高达  $(5.5 \sim 9.0) \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,生成的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  自由基一方面直接降解 AO7,另一方面与  $\text{SO}_3^-$  反应生成  $\text{SO}_3^{\cdot-}$ ,完成硫氧根自由基的链式反应;在酸性条件下, $\text{SO}_5^{\cdot-}$  和 S(IV) 的  $\text{HSO}_3^-$  形态

反应生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的反应速率常数较碱性条件下的反应速率常数相差了 2 个数量级,生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  自由基显著减慢。因此,在碱性条件下快速生成的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  自由基能够迅速降解 AO7。并且,对初始 pH 值为 9.0 时反应过程中 pH 值的变化进行的记录如图 4 所示,发现 pH 值在 5 min 内由 9.0 迅速下降至 8.4 左右,最后达到了平衡状态时的 pH 值约为 8.1,这个现象与 AO7 降解初始反应速率较快,之后速率逐渐减慢达到平衡的变化一致,说明 pH 值在 CoNSi-S(IV) 体系中存在相关影响。

表 1 CoNSi-S(IV)体系中的反应式

Table 1 The reaction formulas in CoNSi-S(IV) system

反应表达式	反应速率常数 $k$	酸碱性和	反应式编号
$\text{Co(II)} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow >\text{Co(II)-OH}$		alkaline	R1
$\text{Co(II)-OH} + \text{SO}_3^{2-} \longrightarrow \text{Co(II)-SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$			R2
$\text{Co(II)-SO}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Co(III)-SO}_3$			R3
$\text{Co(III)-SO}_3 + \text{SO}_3^{2-} \longrightarrow \text{Co(II)-SO}_3 + \text{SO}_3^{\cdot-}$			R4
$\text{SO}_3^{\cdot-} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_5^{\cdot-}$			R5
$\text{SO}_5^{\cdot-} + \text{SO}_3^{2-} \longrightarrow \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_4^{\cdot-}$	$k = (5.5 - 9.0) \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	alkaline	R6
$\text{SO}_5^{\cdot-} + \text{SO}_3^{2-} \longrightarrow \text{HSO}_5^- + \text{SO}_3^{\cdot-}$	$k = (3.0 - 3.8) \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	alkaline	R7
$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_3^{2-} \longrightarrow \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_3^{\cdot-}$		alkaline	R8
$\text{SO}_5^{\cdot-} + \text{HSO}_3^- \longrightarrow \text{HSO}_4^- + \text{SO}_4^{\cdot-}$	$k \approx 2.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	acidic	R9
$\text{SO}_5^{\cdot-} + \text{HSO}_3^- \longrightarrow \text{HSO}_5^- + \text{SO}_3^{\cdot-}$	$k \approx 7.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	acidic	R10
$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{HSO}_3^- \longrightarrow \text{HSO}_4^- + \text{SO}_3^{\cdot-}$		acidic	R11
$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{HO}^{\cdot}$			R12
$\text{SO}_3^{\cdot-} + \text{HO}^- \longrightarrow \text{SO}_3^{\cdot-} + \text{OH}^{\cdot}$			R13

## 2.4 CoNSi 和 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 投加量的影响

为了考察 CoNSi 催化剂的催化活性,控制其他条件不变,改变 CoNSi 的投加量,分别为 0.05、0.10、0.15、0.25、0.50、1.00 g/L,结果如图 5 所示。CoNSi 的投加量由 0.05 g/L 升至 1.00 g/L 时,AO7 的降解率由 65.6% 上升至 91.2%。这可能是由于催化剂投加量的增加可以提供更多的活性位点<sup>[16]</sup>,从而激活  $\text{SO}_3^{2-}$  生成更多的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  自由基,加速降解 AO7。但是,考虑到经济成本和实际应用情况,选择 CoNSi 催化剂的投加量为 0.25 g/L 进行 AO7 降解的后续研究。

固定 CoNSi 投加量为 0.25 g/L,改变  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的投加量为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mM,结果见图 6。 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的投加量由 0.1 mM 升至 5.0 mM 时,AO7 降解率由 47.5% 上升至 95.8%。虽然亚硫酸盐投加量加大会升高 AO7 的降解效率,并且亚

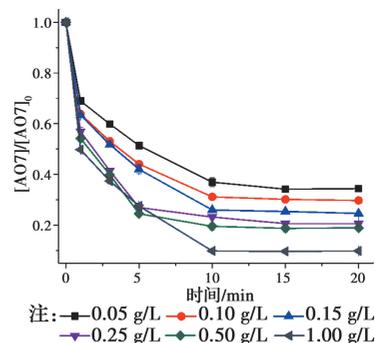


图 5 CoNSi 浓度对 AO7 的降解影响

Fig. 5 The effect of CoNSi concentration on the degradation of AO7

硫酸盐对于这种非均质 CoNSi-S(IV) 体系中  $\text{SO}_x^{\cdot-}$  和  $\text{HO}^{\cdot}$  的生成是必要的<sup>[16]</sup>,但过量的亚硫酸盐会与 AO7 竞争  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  或  $\text{HO}^{\cdot}$  自由基(反应式 R8、R13),降低  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  或  $\text{HO}^{\cdot}$  自由基的利用率,反

而造成AO7的降解效率下降。而且亚硫酸盐投加量过高,体系中溶解氧会被大量消耗(反应式R2、R3),导致 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 自由基的不足(反应式R5),这也是低投加量(0.5 mM)比高投加量(2.0 mM、5.0 mM)初始反应速率快的原因。综合考虑降解效率和经济成本,选择 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 投加量为1.0 mM进行AO7降解的后续研究。

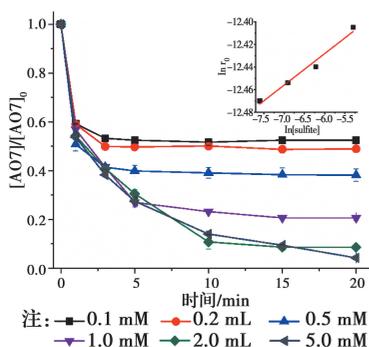


图6  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  浓度对AO7的降解影响

Fig. 6 The effect of  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  concentration on the degradation of AO7

## 2.5 AO7浓度的影响

改变底物AO7的浓度分别为8.6、14.3、20.0、28.6、42.3、57.1  $\mu\text{M}$ ,考察CoNSi-S(IV)体系对AO7的降解影响,见图7。当AO7的浓度从8.6  $\mu\text{M}$ 升高至57.1  $\mu\text{M}$ 时,初始反应速率从1.9  $\mu\text{mol}/\text{min}$ 升高到9.7  $\mu\text{mol}/\text{min}$ 。随着AO7浓度的增加,体系中生成活性自由基相比AO7分子的相对数量减少,AO7分子与活性自由基的接触概率降低;同时,降解反应生成的中间体也可能与AO7竞争活性自由基,造成活性自由基的相对不足<sup>[10]</sup>。

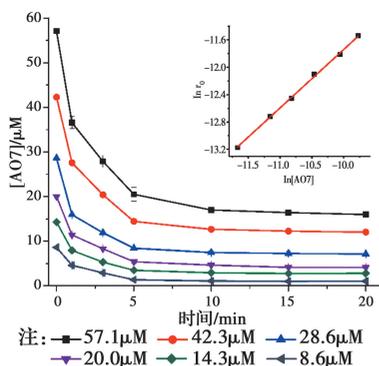


图7 AO7浓度的影响

Fig. 7 The effect of AO7 concentration

此外,由于经济成本和活化的高效性,控制CoNSi的投加量为0.25 g/L,反应在单纯搅拌的条件下,故产生的自由基的量主要由亚硫酸盐的投加

量控制。CoNSi-S(IV)体系中AO7的降解反应式如表2所示,AO7的降解过程可表示为反应式R14,AO7降解的初始反应速率方程可表示为反应式R15<sup>[12]</sup>,其中, $a$ 和 $b$ 分别是亚硫酸盐和AO7的表观反应级数, $r_0$ 和 $k_r$ 分别是初始反应速率和表观速率常数。图6中的插图显示了 $\ln r_0$ 和 $\ln[\text{sulfite}]$ 的线性关系,拟合得到反应式R16,图7中的插图显示了 $\ln r_0$ 和 $\ln[\text{AO7}]$ 的线性关系,拟合得到反应式R17。最后计算得到 $a$ 为0.028, $b$ 为0.856, $k_r$ 为 $4.985 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}/\text{min}$ ,因此,反应式R15可以表示为反应式R18。

表2 AO7降解反应式

Table 2 The reaction formula of AO7 degradation

反应表达式	$R^2$	反应式编号
$a\text{Na}_2\text{SO}_3 + b\text{AO7} \rightarrow \text{Products}$		R14
$r_0 = -d[\text{AO7}]/dt = k_r \times [\text{sulfite}]^a \times [\text{AO7}]^b$		R15
$\ln r_0 = 0.028 \times \ln[\text{sulfite}] - 12.261$	0.97	R16
$\ln r_0 = 0.856 \times \ln[\text{AO7}] - 3.182$	0.99	R17
$r_0 = -d[\text{AO7}]/dt = (4.985 \times 10^{-2}) \times [\text{sulfite}]^{0.028} \times [\text{AO7}]^{0.856}$		R18

## 2.6 氧气的影响

曝氮气实验中,反应开始前,先通入30 min氮气以除尽反应液中的溶解氧,反应进行中,持续通入氮气以防止空气复氧;曝氧气实验中,反应开始前和反应进行中持续曝气。实验结果如图8所示,曝氮气实验中,AO7几乎没有被降解,而单纯搅拌实验中,AO7的降解率为79.4%,这说明氧气是该体系降解污染物的重要因素;曝氧气实验中,虽然初始反应速率由单纯搅拌时的3.9  $\mu\text{mol}/\text{min}$ 升高到5.0  $\mu\text{mol}/\text{min}$ ,但最后AO7的降解率相比单纯搅拌下降了3.2%。这是因为Co(II)- $\text{SO}_3$ 首先需要被氧气氧化为Co(III)- $\text{SO}_3$ 配合物(反应式R3),进而生成 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 自由基,然后需要氧气将 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 自由基氧化为 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 自由基(反应式R5),进而影响 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基的产率,不同于单纯搅拌反应初始阶段溶解氧急剧消耗至无,曝氧气条件下,上述反应仍旧持续进行,生成更多的活性物种更快地降解AO7,但当生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基的浓度过高时,会同时消耗 $\text{SO}_3^{2-}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基(反应式R8),导致最终降解率的下降。

## 2.7 序批实验

催化剂的稳定性是其实际应用中最重要性的

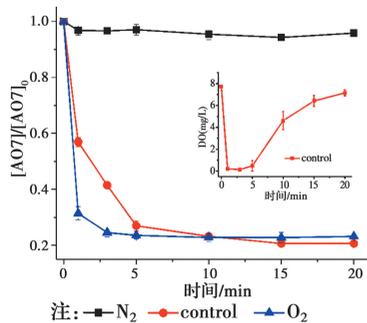


图 8 氧气对 AO7 的降解影响

Fig. 8 The effect of oxygen on the degradation of AO7

能。因此,使用序批实验对 CoNSi 催化剂的稳定性进行评价十分必要。序批实验每批次向反应器中加入因对反应液取样消耗的等量去离子水、1 mL AO7 标准储备液和 1 mL 亚硫酸钠标准储备液,并调节初始 pH 值为 9.0;使用过的 CoNSi 催化剂用去离子水清洗数次,离心后易被收集,然后放在烤箱中干燥,室温下保存。实验结果如图 9 所示,在反应进行 5 次后, AO7 降解率仍然达到了 71.5%,这说明 CoNSi 催化剂具有较高的活化亚硫酸盐降解污染物的稳定性,而降解效率的下降可能是由于反应过程中二氧化碳的抑制作用,或者是生成的中间产物吸附在催化剂的表面难以清洗,导致催化剂表面的活性位点不能充分利用<sup>[17-18]</sup>。

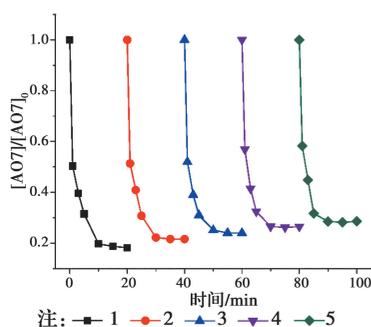


图 9 序批实验对 AO7 的降解影响

Fig. 9 The effect of sequencing batch experiment on the degradation of AO7

## 2.8 不同自由基捕获剂实验

为了阐明 CoNSi-S(IV)体系中所涉及的自由基机制,使用甲醇(MeOH)和叔丁醇(TBA)作为抑制剂来探究不同自由基在该体系中的作用。这种竞争动力学方法是基于 MeOH 和 TBA 与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  自由基、 $\text{HO}^{\cdot}$  自由基反应的不同二阶速率常数 ( $k_{(\text{MeOH}, \text{SO}_4^{\cdot-})} = 1.23 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{(\text{MeOH}, \text{HO}^{\cdot})} = 9.7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{(\text{TBA}, \text{SO}_4^{\cdot-})} = 8.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{(\text{TBA}, \text{HO}^{\cdot})} = 6.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[19-21]</sup>。实验加入不同

浓度的 MeOH 和 TBA,结果见图 10。当 TBA 的浓度(20 mM)为 AO7(0.02 mM)的 1 000 倍时, AO7 的降解率相比不添加 TBA 时的降解率下降了 4.2%。该现象说明  $\text{HO}^{\cdot}$  自由基在 CoNSi-S(IV)体系中对 AO7 的降解可能存在一定贡献,但并不是起主要作用的活性物种。然而,当 MeOH 作为自由基抑制剂在溶液中使用, AO7 的降解效率明显降低。当加入的 MeOH 浓度为 400 mM 时,约有 34.0% AO7 仍被降解,这可能与降解过程中  $\text{SO}_5^{\cdot-}$  的参与有关,因为 MeOH 和  $\text{SO}_5^{\cdot-}$  的二阶速率常数 ( $k_{(\text{MeOH}, \text{SO}_5^{\cdot-})} < 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) 较低<sup>[21]</sup>, MeOH 不能完全淬灭  $\text{SO}_5^{\cdot-}$  终止反应。因此,可以得出  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  是该体系中主要的活性物种,  $\text{SO}_5^{\cdot-}$  可能也会对 AO7 降解存在一定的贡献。

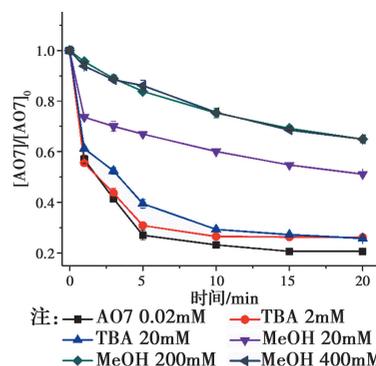


图 10 不同自由基捕获剂对 AO7 的降解影响

Fig. 10 The effect of different radical scavengers on the degradation of AO7

## 3 结论

在碱性、有氧的条件下,硅基高分散钴氧化物催化剂能够活化亚硫酸盐降解 AO7,其中,  $\text{pH} = 9.0$  是反应的最佳 pH 值,且较高的催化剂浓度和亚硫酸盐浓度可以提高 AO7 的降解效率。同时,序批实验证明了 CoNSi 催化剂材料具有良好的稳定性;不同自由基抑制实验表明了  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  自由基为该体系的主要活性物种,  $\text{HO}^{\cdot}$  自由基和  $\text{SO}_5^{\cdot-}$  自由基对 AO7 的降解可能存在一定的贡献。因此,非均相 CoNSi-S(IV)体系在碱性废水处理中具有潜在的工业应用前景。

## 参考文献:

- [1] ZHOU D N, CHEN L, LI J J, et al. Transition metal catalyzed sulfite auto-oxidation systems for oxidative decontamination in waters: A state-of-the-art minireview [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,

- 346:726-738.
- [2] XIE P C, GUO Y Z, CHEN Y Q, et al. Application of a novel advanced oxidation process using sulfite and zero-valent iron in treatment of organic pollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314:240-248.
- [3] 杨世迎, 杨鑫, 梁婷, 等. 零价铁还原和过硫酸盐氧化联合降解水中硝基苯 [J]. *环境化学*, 2012, 31(5): 682-686.
- YANG S Y, YANG X, LIANG T, et al. Degradation of nitrobenzene by the combined system of zero-valent iron reduction and persulfate oxidation [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(5): 682-686. (in Chinese)
- [4] HU P D, LONG M C. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181:103-117.
- [5] JIANG X X, WU Y L, WANG P, et al. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(7):4947-4953.
- [6] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13):3705-3712.
- [7] SOLÍS R R, RIVAS F J, GIMENO O. Removal of aqueous metazachlor, tembotrione, tritosulfuron and ethofumesate by heterogeneous monopersulfate decomposition on lanthanum-cobalt perovskites [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 200:83-92.
- [8] SHU H Y, CHANG M C, HUANG S W. UV irradiation catalyzed persulfate advanced oxidation process for decolorization of Acid Blue 113 wastewater [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 54(4/5):1013-1021.
- [9] CHESNEY A R, BOOTH C J, LIETZ C B, et al. Peroxymonosulfate rapidly inactivates the disease-associated prion protein [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(13):7095-7105.
- [10] XIE P C, ZHANG L, CHEN J H, et al. Enhanced degradation of organic contaminants by zero-valent iron/sulfite process under simulated sunlight irradiation [J]. *Water Research*, 2019, 149:169-178.
- [11] SUN S F, PANG S Y, JIANG J, et al. The combination of ferrate (VI) and sulfite as a novel advanced oxidation process for enhanced degradation of organic contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333:11-19.
- [12] DING W, HUANG X Y, ZHANG W D, et al. Sulfite activation by a low-leaching silica-supported copper catalyst for oxidation of As (III) in water at circumneutral pH [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359:1518-1526.
- [13] LIU Z Z, YANG S J, YUAN Y N, et al. A novel heterogeneous system for sulfate radical generation through sulfite activation on a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanocatalyst surface [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324:583-592.
- [14] ZHOU D N, YUAN Y N, YANG S J, et al. Roles of oxysulfur radicals in the oxidation of acid orange 7 in the Fe (III)-sulfite system [J]. *Journal of Sulfur Chemistry*, 2015, 36(4):373-384.
- [15] FURMAN O S, TEEL A L, WATTS R J. Mechanism of base activation of persulfate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16):6423-6428.
- [16] HAMMOUDA S B, ZHAO F P, SAFAEI Z, et al. Degradation and mineralization of phenol in aqueous medium by heterogeneous monopersulfate activation on nanostructured cobalt based-perovskite catalysts  $\text{ACoO}_3$  (A = La, Ba, Sr and Ce): Characterization, kinetics and mechanism study [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 215:60-73.
- [17] WANG T, SU J, JIN X Y, et al. Functional clay supported bimetallic Zn/Pd nanoparticles used for removal of methyl orange from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262:819-825.
- [18] WU D M, YE P, WANG M Y, et al. Cobalt nanoparticles encapsulated in nitrogen-rich carbon nanotubes as efficient catalysts for organic pollutants degradation via sulfite activation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 352:148-156.
- [19] CHEN L, PENG X Z, LIU J H, et al. Decolorization of orange II in aqueous solution by an Fe(II)/sulfite system: replacement of persulfate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(42):13632-13638.
- [20] YUAN Y N, ZHAO D, LI J J, et al. Rapid oxidation of paracetamol by Cobalt (II) catalyzed sulfite at alkaline pH [J]. *Catalysis Today*, 2018, 313:155-160.
- [21] 郭忠凯. 硫酸根自由基的定量分析及在高级氧化工艺中的应用[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2014.
- GUO Z K. Quantification of sulfate radical formation and its application in advanced oxidation technology [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014. (in Chinese)