



文章栏目：“废水中抗生素的去除技术研究”专题

DOI 10.12030/j.cjee.202003163

中图分类号 X592

文献标识码 A

蒋海燕, 段毅, 刘宇琪, 等. 煅烧高岭土活化过一硫酸盐去除废水中的四环素[J]. 环境工程学报, 2020, 14(9): 2494-2505.  
JIANG Haiyan, DUAN Yi, LIU Yuqi, et al. Removal of tetracycline from wastewater by activated peroxymonosulfate using calcined kaolin[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(9): 2494-2505.

## 煅烧高岭土活化过一硫酸盐去除废水中的四环素

蒋海燕<sup>1</sup>, 段毅<sup>2,\*</sup>, 刘宇琪<sup>1</sup>, 周乐陶<sup>1</sup>, 段怡欣<sup>1</sup>, 李好<sup>1</sup>

1. 湖南城市学院市政与测绘工程学院, 湖南省村镇饮用水水质安全保障工程技术研究中心, 益阳 413000

2. 南华大学土木工程学院, 衡阳 421001

第一作者: 蒋海燕(1988—), 女, 硕士, 讲师。研究方向: 水处理理论与技术。E-mail: 125890109@qq.com

\*通信作者: 段毅(1987—), 男, 博士, 工程师。研究方向: 水质净化与水污染控制等。E-mail: duanyi1987@163.com

**摘要** 煅烧高岭土 (calcined kaolin, CK) 是一种含量丰富且绿色环保的材料, 因其具有催化活性高且活性位点较多的优点, 故将其用以活化过一硫酸盐 (peroxymonosulfate, PMS) 以去除四环素 (tetracycline, TC)。结果表明, CK 活化 PMS 去除 TC 的过程包括吸附和催化降解。溶液初始 pH=6、0.5 mmol·L<sup>-1</sup> 投加量的 PMS 和 0.2 g·L<sup>-1</sup> 投加量的 CK 为 CK 活化 PMS 去除 TC 的最佳条件。Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的浓度在 0~10 mmol·L<sup>-1</sup> 时对 CK 活化 PMS 去除 TC 体系基本没有影响, 而 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 对其体系有较大的抑制作用。自由基淬灭实验结果表明, HO· 是 CK 活化 PMS 去除 TC 体系中的主要活性基团。通过液相-质谱联用仪检测出 12 种产物, 阐述了 4 条可能的降解途径。以上结果表明, CK 是一种极具潜力且含量丰富的绿色催化剂, 其活化 PMS 后可应用于净化含有机污染物废水。

**关键词** 煅烧高岭土; 过一硫酸盐; 催化; 四环素; 自由基; 降解

抗生素是一类能够抑制或杀死病原菌的有机化合物, 因而被广泛用于人和动物感染性疾病的治疗与预防<sup>[1]</sup>。四环素 (tetracycline, TC) 作为一种广谱抗生素被大量使用, 由于难生物降解, 经常在地表水、地下水或土壤中被检测到<sup>[2]</sup>。此外, 四环素过度使用导致其在环境中积累, 从而促进多种耐药病原体形成, 最终对动物和人体造成严重危害<sup>[3]</sup>。因此, 亟需探索高效经济去除四环素的方法。

近年来, 高级氧化技术 (advanced oxide processes, AOP) 因其可高效降解四环素类抗生素而被广泛使用<sup>[4-5]</sup>。过一硫酸盐 (peroxymonosulfate, PMS), 与其他氧化剂相比, 具有价格便宜、pH 适用范围广、半衰期长等特点<sup>[6]</sup>, 因而得到大量研究。目前, 主要使用过渡金属 (Co<sup>2+</sup>、Ce<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Ru<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>) 和金属氧化物<sup>[7-8]</sup> (铁氧化物、锰氧化物、钴氧化物、锌氧化物) 等物质活化 PMS, 产生 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>· 和 HO· 等自由基, 从而达到快速降解有机污染物的目的。然而, 上述活化方法均会导致重金属离子泄露到水体中, 造成二次污染。因此, 寻找绿色经济的助催化剂活化 PMS 降解有机污染物尤为重要。

高岭土是一种典型且不含重金属的二维层状矿物, 是由一层硅氧四面体叠加一层铝氧八面体组成<sup>[8]</sup>。为提高活性和增加活性位点, 通过热处理高岭土, 脱掉结合水并改变晶型而形成煅烧高岭

收稿日期: 2020-03-25; 录用日期: 2020-06-10

基金项目: 湖南省教育厅一般项目 (16C0303, 19C0376); 湖南省村镇饮用水水质安全保障工程技术研究中心 (2019TP2079) 开放基金资助 (02)

土 (calcined kaolin, CK)<sup>[9]</sup>。经过精心提炼, 煅烧高岭土的颜色变白、惰性杂质去除和颗粒变小<sup>[10-11]</sup>, 有利于提高催化活性。鉴于高岭土价格低廉且不含重金属, 刘建立<sup>[12]</sup>发现高岭土能催化臭氧高效降解对硝基苯酚, LI等<sup>[8]</sup>也发现, 使用高岭土活化 PMS 用于降解阿特拉津具有较好的效果。然而, 目前关于煅烧高岭土活化 PMS 用以降解四环素的研究还鲜有报道。

本研究以 TC 为目标污染物, 分析煅烧高岭土活化 PMS 的特性。考察了 PMS 投加量、pH、煅烧高岭土投加量、四环素浓度、阴离子等对煅烧高岭土/PMS 降解 TC 效果的影响, 并采用各种表征手段对煅烧高岭土进行了表征。探讨了 CK 活化 PMS 催化降解 TC 的机理, 并对 TC 的降解产物进行了分析, 探索了 TC 的降解途径, 从而对黏土类矿物催化降解四环素类抗生素提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

煅烧高岭土 (CK) 购自山西蒲百高岭土有限责任公司, 采用 GB/T 14563-2008 标准生产, GF-60, 一级品; 四环素 (TC) 购于上海麦克林生化科技有限公司, 中国药典, 分子式  $C_{22}H_{24}N_2O_8$ , 相对分子质量为 444.44; 过硫酸氢钾 (PMS) 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,  $\geq 42\%$   $KHSO_5$ ; 其他试剂购于国药集团化学试剂有限公司, 分析纯; 实验用水为超纯水。

### 1.2 实验方法

TC 吸附降解实验。将 100 mL 质量浓度为  $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 TC 模拟废水 (四环素溶于超纯水中) 置于 250 mL 棕色的蓝盖试剂瓶中, 用稀硝酸和氢氧化钠调节溶液初始 pH, 再分别加入一定量的 CK 和 PMS, 在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  水浴下磁力搅拌, 每 5 min 取样 1.5 mL, 立即用 1.5 mL 甲醇溶液进行淬灭, 过  $0.22\text{ }\mu\text{m}$  针式过滤器, 最后通过紫外分光光度计 (UV-1800, 苏州岛津) 在 355 nm 处测定 TC 浓度。

### 1.3 分析方法

煅烧高岭土 (CK) 反应前后表征: 采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD, 德国布鲁克) 对 CK 的晶体结构进行分析测试; 傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, 赛默飞 IS5) 对 CK 表面官能团进行分析测试; X 射线光电子能谱仪 (XPS, 美国 ThermoFischer ESCALAB Xi+) 对 CK 表面化学结构及成分进行分析测试; QuadraSorb SI 比表面积及孔径分布分析仪 (BET, 美国康塔仪器) 对 CK 的比表面积和孔径分布进行分析测试。

TC 降解产物采用安捷伦高效液相-三重四级杆质谱联用仪 (Agilent 1260/6420) 分析测定, 采用梯度洗脱<sup>[3]</sup>, 流动相 A 是 0.1% 的甲酸水, B 为乙腈, 流速为  $0.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 吸取体积为  $10\text{ }\mu\text{L}$ , 柱温为  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , 洗脱方法: 0~16 min, 90%~10% A; 16~20 min, 10% A; 20~21 min, 10%~90% A; 21~22 min, 90% A。质谱仪参数设置: 正离子 ESI 模式, 扫描范围 ( $m/z$ ) 为 200~600。

## 2 结果与讨论

### 2.1 煅烧高岭土 (CK) 活化 PMS 降解 TC

不同体系下四环素的去除效果见图 1。实验条件如下: 四环素初始浓度为  $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、过硫酸氢钾投加量为  $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、煅烧高岭土投加量为  $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=6$ 、 $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ 。由图 1(a) 可知, 在 PMS 单独存在时, 在 30 min 内对 TC 的降解去除率仅为 33.1%, 这是因为  $\text{HSO}_5^-$  的氧化电位为  $1.75\text{ V}$ <sup>[13]</sup>, 对 TC 具有一定的氧化作用。当 CK 单独存在时, 在 30 min 内对 TC 的去除率为 44.8%, 且 20 min 后出现解吸现象, 这可能是由于 CK 上的 O 原子通过氢键连接于 TC 分子, 随着反应的进行, CK 吸附了水中的  $\text{H}^+$ , 从而导致 TC 分子解吸。在相同的反应时间内, TC 在 CK/PMS 体系中的去除率可达到 93.8%, 此外, 单独 PMS 与单独 CK 机械相加对 TC 的去除率为 77.9%, 这表明 CK 可以显著活化 PMS 降解 TC。

不同体系去除 TC 的过程采用准一级动力学 (式 (1)) 拟合, 结果见图 1(b)。

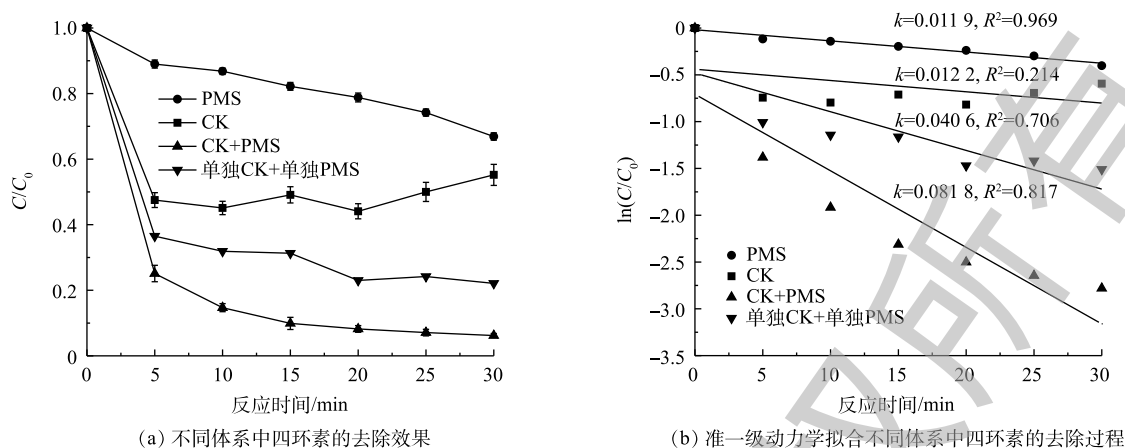


图1 不同体系下四环素的去除效果

Fig. 1 Tetracycline removal under the different systems

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (1)$$

式中： $C_0$ 和 $C$ 分别为TC的初始浓度和 $t$ 时刻的浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $k$ 为准一级速率常数， $\text{min}^{-1}$ ； $t$ 为反应时间， $\text{min}$ 。

由图1(b)可知，仅有PMS降解TC的过程符合准一级动力学，而CK吸附TC的过程不符合准一级动力学，且在CK/PMS体系中对TC的去除过程由于存在吸附作用，故也不完全符合准一级动力学，其速率常数( $k=0.0818\text{ min}^{-1}$ )是单独PMS( $k=0.0119\text{ min}^{-1}$ )的6.9倍左右。因此，CK活化PMS降解四环素的过程包含吸附和催化双重机制。

## 2.2 对TC降解效果的影响因素分析

以TC为目标污染物，探索了CK活化PMS降解TC的最佳条件，结果如图2所示。

1) PMS投加量的影响。PMS的投加量( $0\sim 1.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )对TC去除的影响结果如图2(a)所示，实验条件如下：四环素初始浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、CK投加量为 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=6$ 、 $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ 。由图2(a)可知，TC的去除率随着PMS投加量增加而增大，而当继续增大到 $1.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，去除率却随之减小，因此， $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 是CK活化PMS降解TC体系中PMS的最佳投加量。虽然过量PMS可以增加氧化剂的量，但是过多的PMS会与TC分子竞争CK的活性位点<sup>[8]</sup>，故在后续的实验中采用 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  PMS。

2) pH的影响。溶液初始pH对有机污染的催化降解是非常重要的，其不仅可影响材料的表面电荷，也可影响有机污染物的分子形态，因此，探讨了不同溶液初始pH(2~8)对CK活化PMS降解TC的影响，实验条件如下：TC初始浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PMS为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、CK投加量为 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ ，实验结果见图2(b)。有研究<sup>[14]</sup>表明，当 $\text{pH}<3.3$ 时，TC分子完全以 $\text{TC}^+$ 的形式存在；当 $3.3\leq\text{pH}\leq 7.7$ 时，TC以中性分子的形式存在。由图2(b)可知，当pH为2~6时，TC的催化去除率逐渐升高，但pH=7时，TC的去除率略为下降。因此，溶液初始pH=6是CK活化PMS降解TC体系中的最佳pH。当溶液初始pH=2或3时，TC的去除率急剧下降，这可能由以下2点原因导致：根据相关研究<sup>[15]</sup>，CK的 $\text{pH}_{\text{pzc}}$ 约为4.6，故CK在pH=2或3时( $\text{pH}<\text{pH}_{\text{pzc}}$ )带正电荷，而TC也带正电荷，导致CK排斥TC分子；在低pH时，活性自由基易与 $\text{H}^+$ 发生反应，从而抑制TC的降解率。

3) CK投加量的影响。图2(c)是不同CK投加量对TC降解的影响，实验条件如下：TC初始浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PMS为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、CK投加量为 $0.05\sim 0.40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=6$ 、 $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ 。由图2(c)可

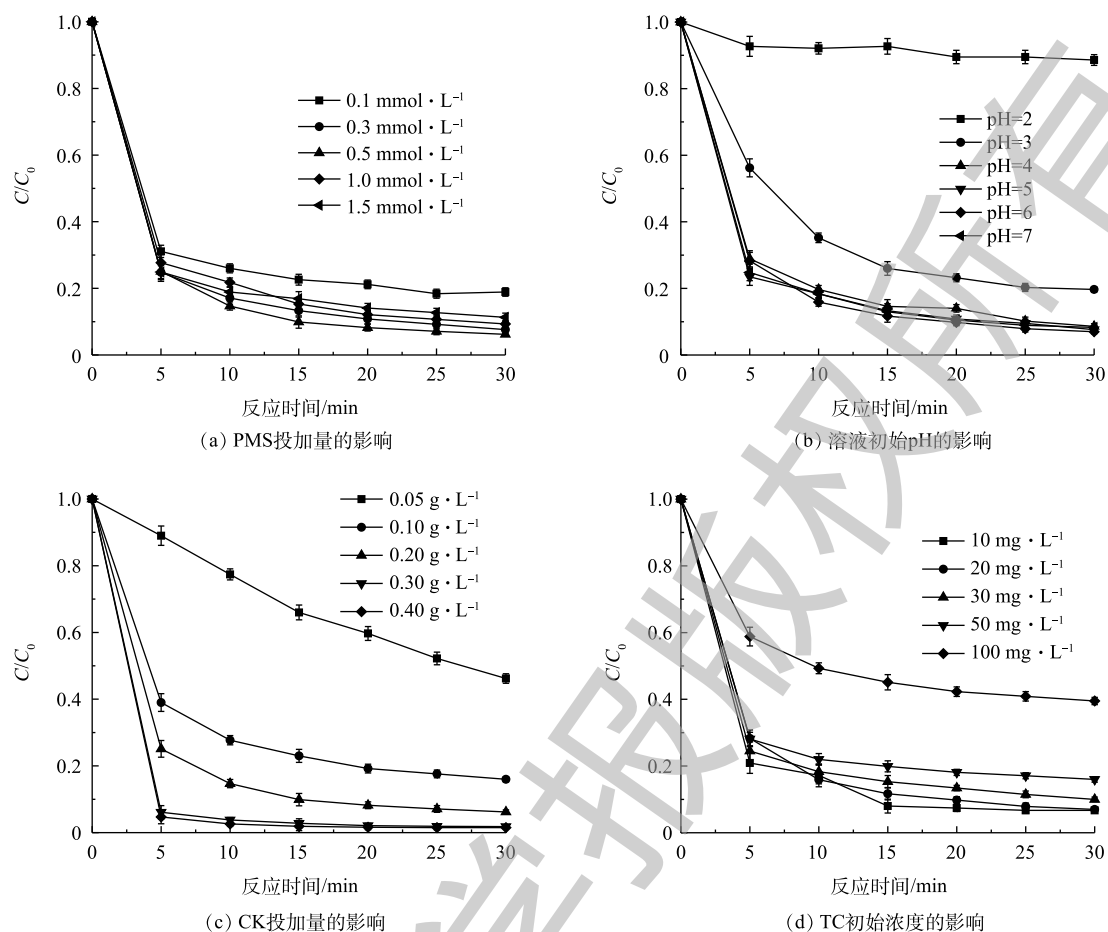


图2 PMS投加量、溶液初始pH、CK投加量和TC初始浓度对四环素去除效果的影响

Fig. 2 Effects of PMS dosage, initial pH, catalyst dosage and initial tetracycline concentration on TC removal

知, TC 的去除率随着 CK 投加量增大而升高, 这表明 CK 投加量越大, 提供的活性位点越多。当 CK 投加量增大到  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 15 min 后 TC 的去除率超过 90%, 结合经济性考虑, 本研究因此确定 CK 的最佳投加量为  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

4) TC 初始浓度的影响。图 2(d) 是不同 TC 初始浓度对 TC 降解的影响, 实验条件如下: TC 初始浓度为  $10\sim 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PMS 为  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、CK 投加量为  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=6$ 、 $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。由图 2(d) 可知, 在 CK 活化 PMS 降解 TC 的体系中, TC 的去除率随着 TC 初始浓度增加而降低, 即使 TC 初始浓度达到  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 30 min 后 TC 的去除率仍有 84.0%, 这表明 CK 是一种对 PMS 有效的活化剂。

5) 无机阴离子的影响。废水中常存在无机阴离子, 如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  等, 其可与活性基团反应 (如  $\text{SO}_4^-$  和  $\text{HO}\cdot$ ), 进而影响催化反应, 鉴于此, 本研究探索了  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  对 CK 活化 PMS 降解四环素的影响。实验条件如下: TC 初始浓度为  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PMS 为  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、CK 投加量为  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=6$ 、 $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 在浓度为  $0\sim 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  几乎不能影响 CK 活化 PMS 降解四环素, 而相关研究<sup>[16-17]</sup>表明,  $\text{HCO}_3^-$  在此浓度范围内因其可以淬灭  $\text{SO}_4^-$  和  $\text{HO}\cdot$ , 进而降低有机污染的去除率, 这可能是因为 CK 活化 PMS 产生的  $\text{HO}\cdot$  在其表面, 难与溶液中的  $\text{HCO}_3^-$  反应。与此同时,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  却能显著影响 CK 活化 PMS 降解四环素, 这主要是因为磷酸盐通过与 CK 中的  $\text{Al(III)}$  形成络合物而紧紧地吸附在 CK 表面<sup>[18-19]</sup>, 导致 CK 表面生成的  $\text{HO}\cdot$  减少, 从而抑制 TC 的降解。上述络合物通过如式 (2)~式 (4) 所示的化学方程生成。

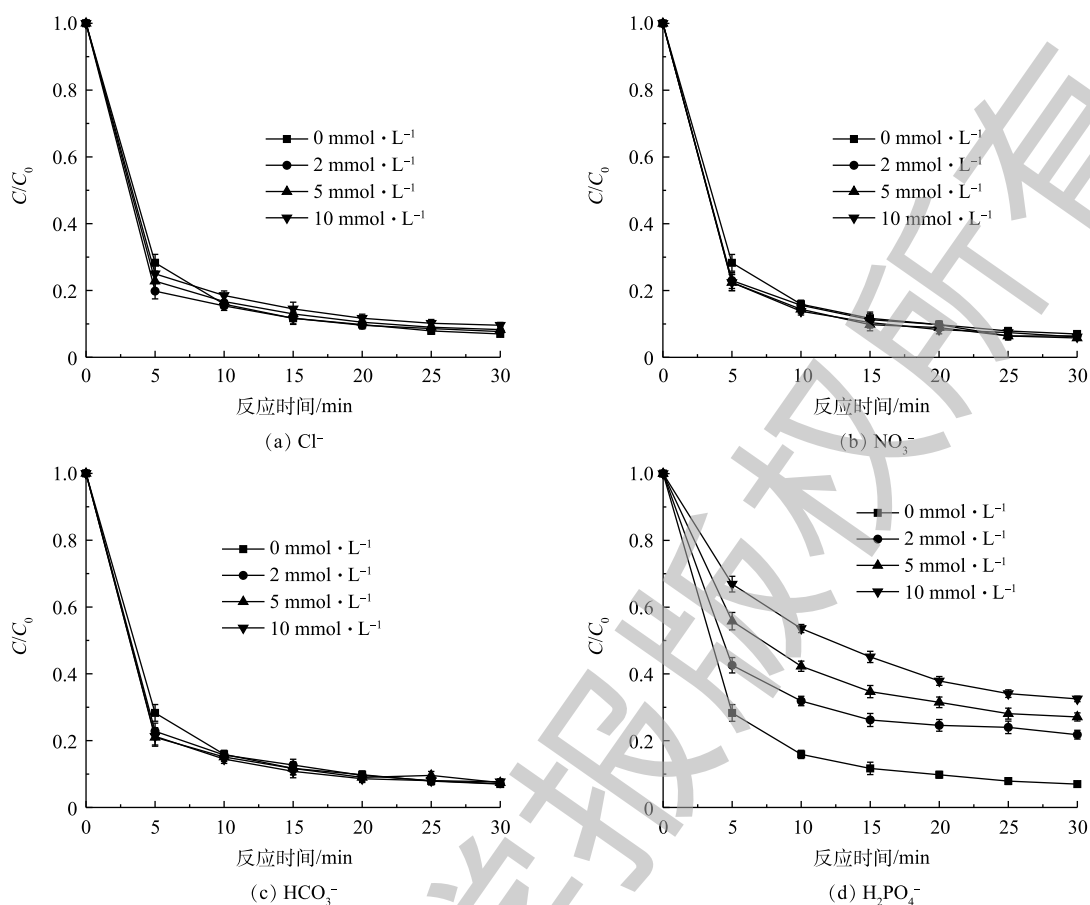


图3 无机阴离子对四环素去除效果的影响

Fig. 3 Effects of inorganic ions on TC removal



### 2.3 重复实验

催化剂的稳定性对实际应用非常重要,为探索CK的稳定性,本研究进行了CK活化PMS降解四环素的重复实验,实验条件为:TC初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、PMS为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、CK投加量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=6$ 、 $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,结果如图4所示。由图4可知,CK在第1次(93.8%)和第2次(73.3%)重复实验中均能活化PMS进而有效去除TC,但第3次开始,TC去除率下降到48.3%,催化活性快速下降,这表明CK可重复2次使用。

### 2.4 活性自由基分析

为探索CK活化PMS催化降解TC过程中活性自由基的贡献,采用甲醇(MeOH)和叔丁醇(TBA)作为淬灭剂进行自由基淬灭实验。

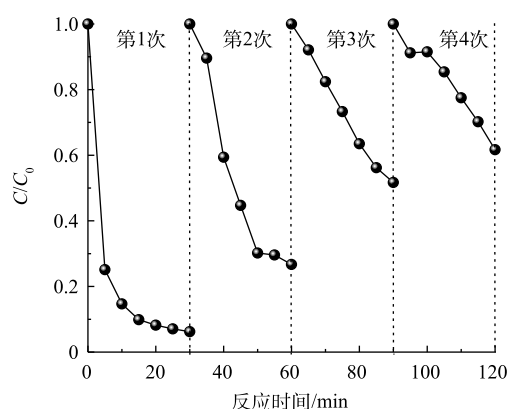


图4 煅烧高岭土的重复实验

Fig. 4 Reusability experiments of calcined kaolin

MeOH 和 TBA 对  $\text{HO}\cdot$  均有很好的淬灭效果，与  $\text{HO}\cdot$  反应的速率常数分别为  $9.7 \times 10^8 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$  和  $6.0 \times 10^8 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ <sup>[20]</sup>，而 MeOH 对  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的淬灭效果优于 TBA，MeOH 和 TBA 与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  反应的速率常数分别为  $0.2 \times 10^7 \sim 2.5 \times 10^7 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$  和  $4.0 \times 10^5 \sim 9.1 \times 10^5 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ <sup>[21]</sup>，因此，本研究采用 MeOH ( $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 淬灭  $\text{HO}\cdot$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，而 TBA ( $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 仅淬灭  $\text{HO}\cdot$ ，实验条件为：TC 初始浓度为  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PMS 为  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、CK 投加量为  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=6$ 、 $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ ，结果见图 5。由图 5 可知，TBA 和 MeOH 对 TC 的催化降解过程均有一定的影响，但 TBA 的影响更大，这表明 CK 活化 PMS 催化降解 TC 过程中  $\text{HO}\cdot$  是主要活性物质，鉴于  $\text{HO}\cdot$  与 TC 反应的速率常数为  $6.3 \times 10^9 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ <sup>[22]</sup>，大于 MeOH 和 TBA 的，因此，TBA 和 MeOH 对四环素的淬灭效果不显著，此外，TBA 由于极性比 MeOH 弱，易与 CK 结合，故导致抑制作用更强。

## 2.5 机理分析

1) XRD 分析。为考察 CK 反应前后的晶体结构变化，对其进行 XRD 表征，结果见图 6。由图 6 可知，CK 在反应前后对应的 XRD 图谱变化不大，这说明 CK 活化 PMS 降解四环素后其基本结构没有变化。但  $2\theta$  在  $26.9^\circ$  处的衍射峰 (石英<sup>[11,23]</sup>)，在反应后强度有所增强，表明 CK 反应后增加了石英结构。此外， $2\theta$  位于  $41.3^\circ$  处的衍射峰，代表  $\text{Al}(\text{OH})_3$ <sup>[24]</sup>，其反应后强度增强，表明反应后有  $\text{Al}-\text{OH}$  键生成。

2) FT-IR 分析。为考察 CK 活化 PMS 降解四环素反应前后的官能团变化，对其进行了 FT-IR 表征，结果如图 7 所示。由图 7 可知，CK 反应前后的 FT-IR 图谱中的峰型几乎没有变化，但峰的强度发生了变化，这表明 CK 活化 PMS 降解四环素后基本结构几乎没有变化。但位于  $1099.0$ 、 $469.7 \text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{Si}-\text{O}$  伸缩振动峰、 $\text{Si}-\text{O}$  弯曲振动峰<sup>[25]</sup>，在反应后峰强均有所增加，这表明有  $\text{Si}-\text{O}$  键生成，这可能是由于硅化合物活化 PMS 降解四环素生成  $\text{Si}-\text{OH}$  导致。位于  $879.5 \text{ cm}^{-1}$  处峰，代表  $\text{Al}(\text{IV})-\text{OH}$  键<sup>[26]</sup>，反应后峰强也有所增加，表明反应后的铝氧化物生成了  $\text{Al}(\text{IV})-\text{OH}$ 。此外，位于  $3439.9 \text{ cm}^{-1}$  处的  $-\text{OH}$  伸缩振动峰，反应后峰强明显增加，也表明有  $-\text{OH}$  生成。因此，

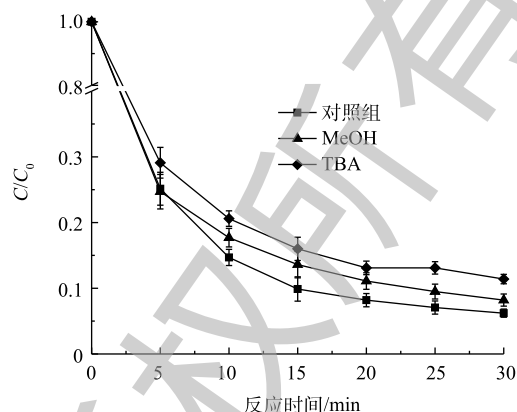


图 5 不同淬灭剂甲醇 (MeOH) 和叔丁醇 (TBA) 对四环素去除效果的影响

Fig. 5 Effects of radical scavengers (methanol and tertiary butanol) on the removal of tetracycline

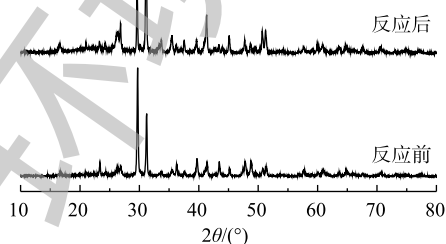


图 6 煅烧高岭土反应前、后的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of fresh and used calcined kaolin

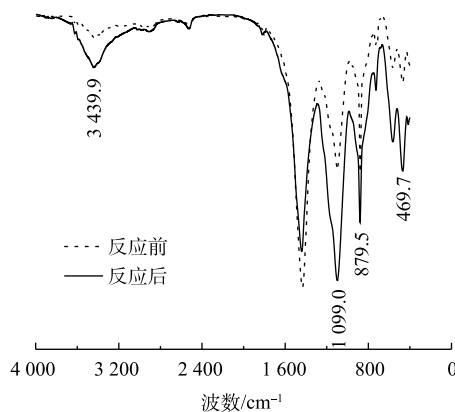


图 7 煅烧高岭土反应前、后的 FT-IR 图谱

Fig. 7 FT-IR patterns of fresh and used calcined kaolin

CK 活化 PMS 降解四环素后，材料表面生成大量—OH。

3) XPS 分析。为进一步分析 CK 反应前后的表面特征及价态，对其进行 XPS 表征，结果见图 8。图 8(a) 是 CK 反应前后的 XPS 全扫描谱，可见 Si、Al、O 是其主要的成分。与此同时，Fe 的原子含量只有 0.23%，且以 Fe(III) 形式存在于 CK 中，因此，CK 中的 Fe 不能催化 PMS。图 8(b)、图 8(c)、图 8(d) 分别是 CK 反应前后 Si2p、Al2p 和 O1s 的 XPS 高分辨率图谱。结合能在 102.9 eV 处峰对应于 CK 中 SiO<sub>2</sub><sup>[27]</sup>，反应后峰强升高，表明有 O—Si—O 键生成。位于 74.5 eV 处峰代表 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 AlO(OH)<sup>[8, 28]</sup>，反应后峰强增大，表明有 Al—OH 键生成，这与 XRD 和 FT-IR 的表征结果是一致的。此外，O1s 位于 532.1 eV 处的峰可以分化成 3 个峰，分别代表 M—O—M (M=Si 或 Al) (531.5 eV)、—OH (532.0 eV) 和吸附水 (532.7 eV)<sup>[8]</sup>。由图 8(d) 可知，反应后 531.5 eV 处峰强明显减弱，而 532.0 eV 处峰明显增强，表明 CK 反应后所含—OH 是由 M—O—M 键转化而来。综上所述，CK 活化 PMS 降解四环素后其表面生成大量—OH 键，一部分由 M—O—M 转化，另一部分可能是 CK 表面活性基团与四环素发生降解反应而生成。

4) 氮气吸附-脱附等温线分析。为考察 CK 反应前后的比表面积和孔径变化，对其进行氮气吸附-脱附实验，结果如图 9 所示。由图 9 可知，CK 反应后比表面积 (4.64 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) 大于原始的 CK (3.83 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)，且平均孔径 ( $D_{平均}$ ) 也从 3.46 nm (原始 CK) 增大到 5.37 nm，这表明 CK 活化 PMS 降解 TC 后，CK 中疏水的 M—O—M 键转化成亲水的—OH 键，从而导致孔径和比表面积增大，这与 XPS 的分析结果是一致的。

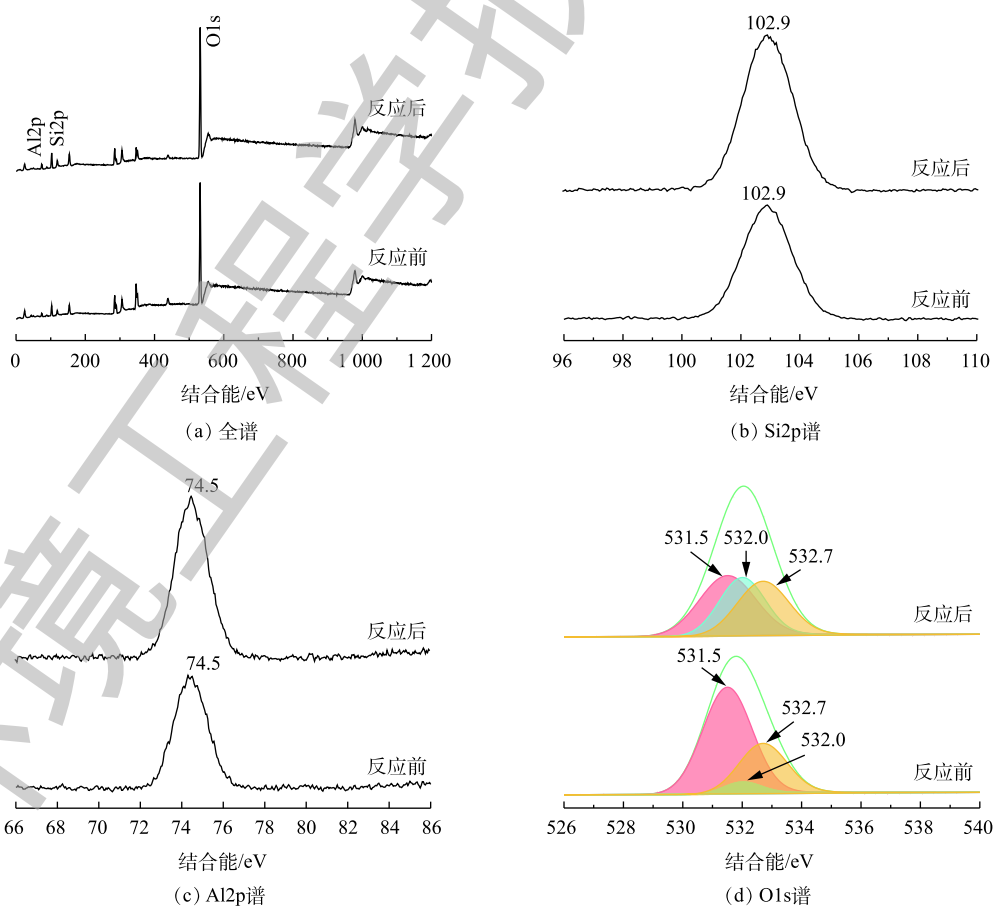


图 8 煅烧高岭土反应前、后的 XPS 全谱、Si2p 谱、Al2p 谱和 O1s 谱

Fig. 8 XPS spectra of survey, Si2p, Al2p and O1s for fresh and used calcined kaolin

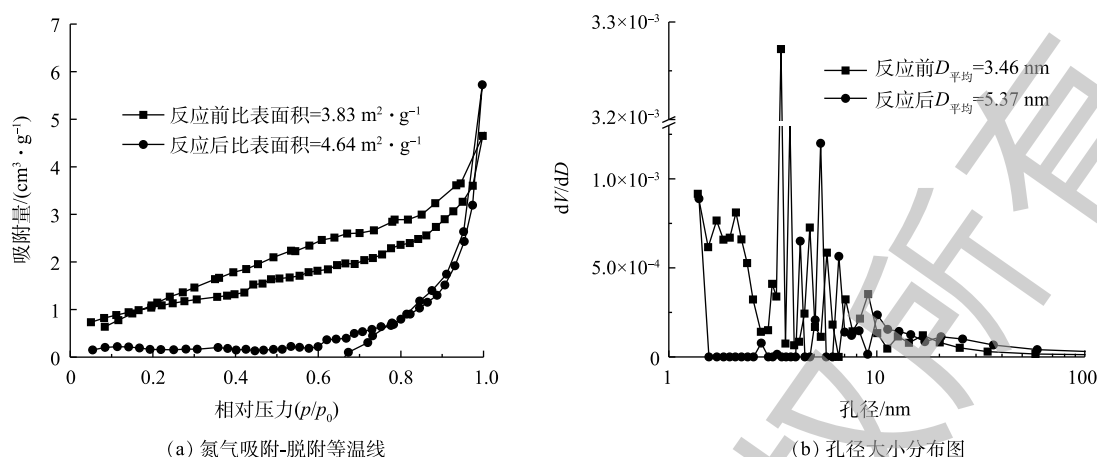


图 9 煅烧高岭土反应前、后的氮气吸附-脱附等温线和孔径大小分布图

Fig. 9 Nitrogen adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of fresh and used calcined kaolin

基于以上分析，本研究提出了 CK 活化 PMS 催化降解 TC 可能的反应机理，如图 10 所示。PMS 首先吸附到 CK 表面上 (式 (5))，由于  $\text{HSO}_5^-$  不稳定， $\text{HSO}_5^-$  中的  $-\text{OH}$  键易被 CK 中的氧原子通过氢键拉断，在其表面形成  $\text{HO}\cdot$ ，而  $\text{HSO}_5^-$  中的  $-\text{OH}$  键断裂后形成  $\text{SO}_4^{2-}$  (式 (6))，最后 CK 表面上的  $\text{HO}\cdot$  攻击 TC 并使其降解，同时，CK 表面生成大量  $-\text{OH}$  (式 (7))。

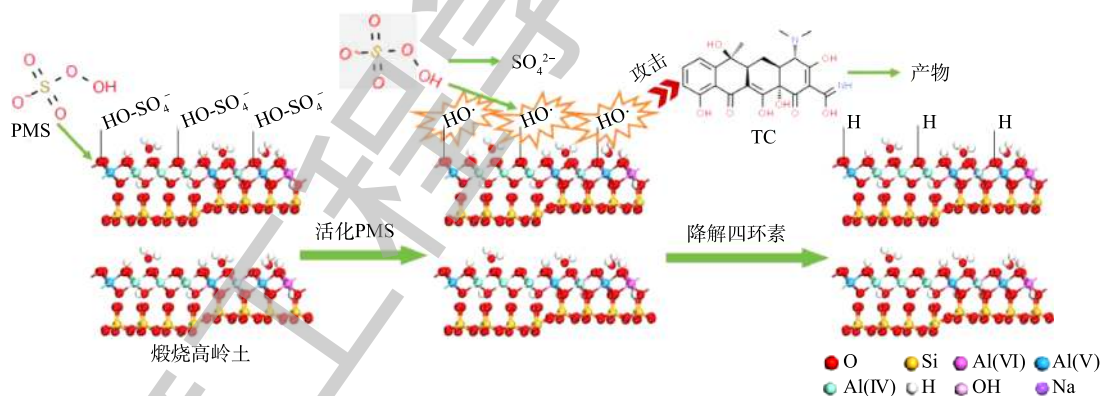


图 10 煅烧高岭土活化 PMS 降解四环素机理

Fig. 10 Possible activation mechanism for the degradation of tetracycline

## 2.6 降解产物及可能的降解途径

采用高效液相-质谱联用仪 (HPLC-MS) 分析了 CK 活化 PMS 降解 TC 的主要产物，其主要降解产物见表 1 及相应的分子结构式见图 11。有研究<sup>[29]</sup>表明，TC 分子中富含电子的官能团，如共轭双键、芳香环和酚等，易与  $\cdot\text{OH}$  反应，特别是共轭双键。根据产物 P1、P2、P3、P4、P5、P6、P7、P8、P9、P10、P11、P12 及相关文献<sup>[3, 30-32]</sup>的研究结果，本研究提出了 TC 的可能降解途径 (图 11)。如图 11 所示，TC 分子被  $\cdot\text{OH}$  攻击并转化成小分子产物，再通过脱烷基、脱胺、脱酰胺、脱羧基、脱水、醛化、羟基化和开环等方式降解 TC，形成了如图 11 所示的 4 条可能的降解途径。



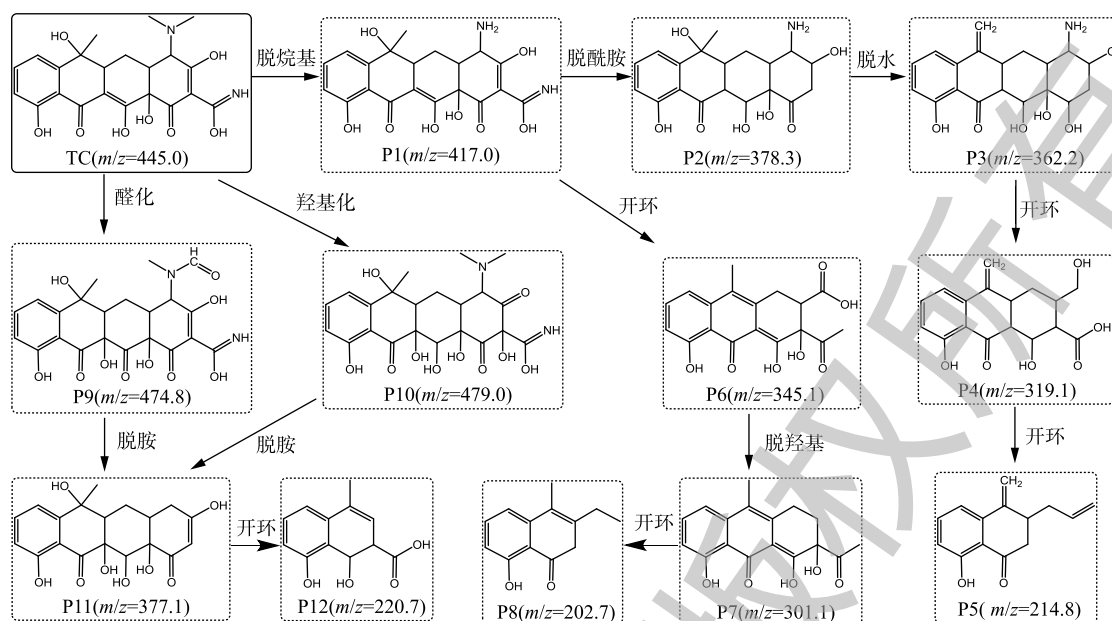


图 11 四环素可能的降解途径

Fig. 11 Possible degradation pathways of tetracycline

### 3 结论

1) 当 PMS 的投加量为  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶液初始  $\text{pH}=6$  和 CK 投加量为  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, CK 活化 PMS 在 30 min 内去除 TC 的效率最高, 达到 93.8%。

2)  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  的浓度在  $0\sim 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时对 CK 活化 PMS 去除 TC 的效果基本没有影响, 而  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  对 TC 的降解有较大的抑制作用。

3) CK 活化 PMS 去除 TC 的过程包括吸附和催化降解, 活性自由基淬灭结果表明,  $\text{HO}\cdot$  是催化降解过程中的主要活性物质。

4) XRD、FT-IR、XPS 及氮气吸附-脱附等温线及淬灭实验结果表明, TC 分子是通过 CK 活化 PMS 所产生的  $\text{HO}\cdot$  与之发生催化反应而被降解。

5) 使用液相-质谱联用仪共检测出 12 种产物, 其主要是通过脱烷基、脱胺、脱酰胺、脱羧基、脱水、醛化、羟基化和开环等方式生成, 共形成了 4 条降解途径。

### 参考文献

[1] 何锦焄, 魏健, 张嘉雯, 等. 臭氧催化氧化-BAF 组合工艺深度处理抗生素制药废水[J]. 环境工程学报, 2019, 13(10): 2385-

2392.

表 1 四环素的降解产物

Table 1 Degradation products of tetracycline

产物	停留时间/min	质荷比	化学式	来源
TC	0.68	445.0	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$	本研究
P1	10.60	417.0	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8$	[30]
P2	13.23	378.3	$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_7$	[31]
P3	14.73	362.2	$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_6$	[31]
P4	14.79	319.1	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6$	[31]
P5	0.67	214.8	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$	[31]
P6	0.67	345.1	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$	[32]
P7	19.44	301.1	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$	[32]
P8	10.19	202.7	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$	[32]
P9	0.67	474.8	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{10}$	[30]
P10	6.46	479.0	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{10}$	[3]
P11	10.60	377.1	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$	[3]
P12	0.69	220.7	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$	[3]

- [2] CHEN H, LUO H, LAN Y, et al. Removal of tetracycline from aqueous solutions using polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) modified nanoscale zero valent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(1): 44-53.
- [3] HUANG D, ZHANG Q, ZHANG C, et al. Mn doped magnetic biochar as persulfate activator for the degradation of tetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123532.
- [4] LI Z, WANG M, JIN C, et al. Synthesis of novel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hierarchical porous nanosheets via corn stem and MOF-Co templates for efficient oxytetracycline degradation by peroxymonosulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123789.
- [5] JI Y, SHI Y, DONG W, et al. Thermo-activated persulfate oxidation system for tetracycline antibiotics degradation in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 298: 225-233.
- [6] 冯善方, 邓思萍, 杜嘉雯, 等. 三维有序介孔 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 非均相活化单过硫酸氢钾降解罗丹明B[J]. *环境科学*, 2016, 37(11): 4247-4254.
- [7] GHANBARI F, MORADI M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 41-62.
- [8] LI C, HUANG Y, DONG X, et al. Highly efficient activation of peroxymonosulfate by natural negatively-charged kaolinite with abundant hydroxyl groups for the degradation of atrazine[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 247: 10-23.
- [9] BADOGIANNIS E, KAKALI G, TSIVILIS S. Metakaolin as supplementary cementitious material[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005, 81(2): 457-462.
- [10] GÜNEYISI E, GESOĞLU M, ÖZTURAN T, et al. Microstructural properties and pozzolanic activity of calcined kaolins as supplementary cementing materials[J]. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 2012, 39(12): 1274-1284.
- [11] SHAFIQ N, NURUDDIN M F, KHAN S U, et al. Calcined kaolin as cement replacing material and its use in high strength concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 81: 313-323.
- [12] 刘建立. 高岭土催化臭氧氧化难降解有机污染物的实验研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2018.
- [13] 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.
- [14] WANG H, CHEN T, CHEN D, et al. Sulfurized oolitic hematite as a heterogeneous Fenton-like catalyst for tetracycline antibiotic degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118203.
- [15] GENG H, CHEN W, LI Q, et al. Effect of pre-dispersing metakaolin in water on the properties, hydration, and metakaolin distribution in mortar[J]. *Frontiers in Materials*, 2019, 6: 99.

- [16] LI J, XU M, YAO G, et al. Enhancement of the degradation of atrazine through  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  activated peroxymonosulfate (PMS) process: Kinetic, degradation intermediates, and toxicity evaluation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 1012-1024.
- [17] HU L, ZHANG G, LIU M, et al. Enhanced degradation of bisphenol A (BPA) by peroxymonosulfate with  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$  catalyst activation: Effects of pH, inorganic anions, and water matrix[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 300-310.
- [18] DONG X, REN B, SUN Z, et al. Monodispersed  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles anchored on natural kaolinite as highly efficient peroxymonosulfate catalyst for bisphenol A degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 253: 206-217.
- [19] XU Y, AI J, ZHANG H. The mechanism of degradation of bisphenol A using the magnetically separable  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /peroxymonosulfate heterogeneous oxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 309: 87-96.
- [20] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ ) in aqueous solution[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(2): 513-886.
- [21] NETA P, HUIE R E, ROSS A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(3): 1027-1284.
- [22] JEONG J, SONG W, COOPER W J, et al. Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(5): 533-540.
- [23] LIU Y, LEI S, LIN M, et al. Assessment of pozzolanic activity of calcined coal-series kaolin[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 143: 159-167.
- [24] SU S Q, YANG J, MA H W, et al. Preparation of ultrafine aluminum hydroxide from coal fly ash by alkali dissolution process[J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2011, 128(1): 155-162.
- [25] SAN CRISTÓBAL A G, CASTELLÓ R, MARTÍN LUENGO M A, et al. Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins: A comparative study[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 49(3): 239-246.
- [26] LIEW Y M, KAMARUDIN H, MUSTAFA AL BAKRI A M, et al. Processing and characterization of calcined kaolin cement powder[J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 30: 794-802.
- [27] LI C, SUN Z, LI X, et al. Facile fabrication of g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /precipitated silica composite with enhanced visible-light photoactivity for the degradation of rhodamine B and congo red[J]. *Advanced Powder Technology*, 2016, 27(5): 2051-2060.
- [28] BARR T L, SEAL S, HE H, et al. X-ray photoelectron spectroscopic studies of kaolinite and montmorillonite[J]. *Vacuum*, 1995, 46(12): 1391-1395.
- [29] LIU Y, HE X, FU Y, et al. Degradation kinetics and mechanism of oxytetracycline by hydroxyl radical-based advanced

- oxidation processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 1317-1327.
- [30] CAO J, SUN S, LI X, et al. Efficient charge transfer in aluminum-cobalt layered double hydroxide derived from Co-ZIF for enhanced catalytic degradation of tetracycline through peroxymonosulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122802.
- [31] LI X, CUI K, GUO Z, et al. Heterogeneous Fenton-like degradation of tetracyclines using porous magnetic chitosan microspheres as an efficient catalyst compared with two preparation methods[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122324.
- [32] PAN T, CHEN D, XU W, et al. Anionic polyacrylamide-assisted construction of thin 2D-2D WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> step-scheme heterojunction for enhanced tetracycline degradation under visible light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122366.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

## Removal of tetracycline from wastewater by activated peroxymonosulfate using calcined kaolin

JIANG Haiyan<sup>1</sup>, DUAN Yi<sup>2,\*</sup>, LIU Yuqi<sup>1</sup>, ZHOU Letao<sup>1</sup>, DUAN Yixin<sup>1</sup>, LI Hao<sup>1</sup>

1. Hunan Province Engineering & Technology Research Center for Rural Water Quality Safety, College of Municipal and Mapping Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China

2. School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China

\*Corresponding author, E-mail: duanyi1987@163.com

**Abstract** Calcined kaolin (CK) is an abundant and green material and was used to activate peroxymonosulfate (PMS) for tetracycline (TC) removal due to its high catalytic activity and many active sites. The results showed that the removal process of TC by activated PMS using CK included adsorption and catalytic degradation. The optimal conditions for TC removal were pH=6, the dosages of 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> PMS and 0.2 g·L<sup>-1</sup> CK. Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> with the concentration range of 0~10 mmol·L<sup>-1</sup> had slight effect on the TC removal system, while H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> had a great inhibitory effect on the system. The active radical trapping experiments demonstrated that HO· was the main active species responsible for TC removal. TC was attacked and decomposed by HO· formed the CK surface due to CK activation toward PMS according to the analysis of material characterization. Twelve intermediates were detected by liquid chromatograph-mass spectrometer and four degradation pathways were proposed. This study shows that CK is a green catalyst with great potential and can be applied to purify wastewater containing organic pollutants.

**Keywords** calcined kaolin; peroxymonosulfate; catalysis; tetracycline; radical; degradation