



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202301004

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

张怡, 杨威, 孙鹏, 等. 葡萄糖衍生碳材料强化 Cr(VI)/亚硫酸盐体系降解水体中双氯芬酸效能与机理[J]. 环境工程学报, 2023, 17(5): 1418-1429. [ZHANG Yi, YANG Wei, SUN Peng, et al. Degradation efficiency and mechanism of diclofenac in waterbody by Cr(VI)/sulfite system strengthened by glucose derived carbon materials[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(5): 1418-1429.]

葡萄糖衍生碳材料强化 Cr(VI)/亚硫酸盐体系降解水体中双氯芬酸效能与机理

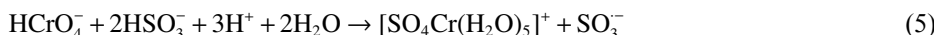
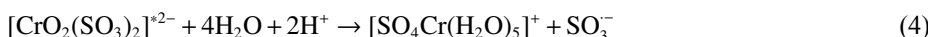
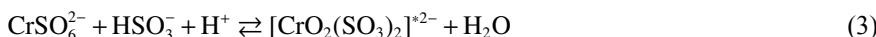
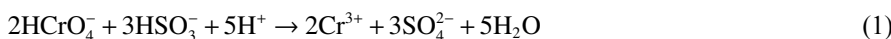
张怡¹, 杨威¹, 孙鹏^{1,2}, 张延荣^{1,✉}

1. 华中科技大学环境科学与工程学院, 武汉 430074; 2. 内蒙古科技大学能源与环境学院, 包头 014010

摘要 亚硫酸盐(S(IV))常用于水体中Cr(VI)的还原解毒,在此过程中伴随着SO_x⁻的产生,可实现水体中有机污染物的同步氧化,但效率不高。本研究以葡萄糖为前驱体,通过简单热解制备无金属碳材料(C-1000),探究在中性条件下C-1000对Cr(VI)/S(IV)体系的促进效果和机理。结果表明,30 min内,在C-1000投加量为0.1 g·L⁻¹时可将目标污染物双氯芬酸(diclofenac, DCF)的去除率由63%显著提高至100%,反应速率提升3.4倍。淬灭实验和EPR实验结果证实SO₄⁻和·OH共同参与污染物的氧化降解过程,其中SO₄⁻为主要活性物种,·OH次之。FTIR和XPS表征结果表明,C-1000表面—COOH可能与CrSO₆²⁻配位形成三元络合物,利用碳材料的优良导电性,促进络合物分子的内部电子转移,加快SO₃⁻的产生速率,并通过链式反应促进溶液中SO₄⁻的产生,以此增强对有机物的降解效果。通过氧化还原处理调控材料表面—COOH含量,建立构效关系进一步验证—COOH的CrSO₆²⁻配位作用。

关键词 碳材料; 亚硫酸盐; Cr(VI); 双氯芬酸降解; 降解机理

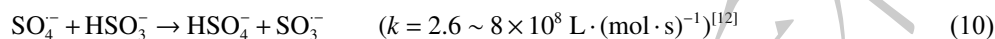
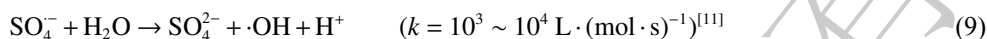
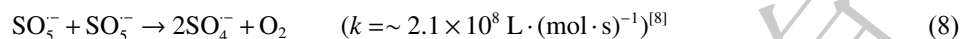
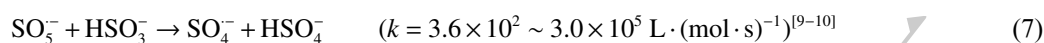
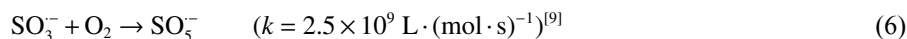
铬污染主要来源于采矿、金属加工、电镀、印染等工业废水,主要以Cr(VI)的形式长期稳定存在于生态系统中^[1-2]。亚硫酸盐(S(IV))是常用的工业还原剂之一,能有效还原Cr(VI)(式(1)~(3))^[3],并且亚硫酸盐还原Cr(VI)技术已在实际工程广泛使用(《钢铁行业采选矿工艺污染防治最佳可行技术指南(试行)》HJ-BAT-003)。有研究^[4-5]表明,S(IV)与Cr(VI)的反应过程中会产生一系列活性自由基,如SO₃⁻、SO₄⁻和SO₅⁻等(式(4)~(10)),可用于氧化废水中共存的抗生素、酚类和染料等有机污染物,对废水进行同步氧化和还原处理^[6-8]。



收稿日期: 2023-01-02; 录用日期: 2023-03-23

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52070082); 国家重点研发项目(2020YFC1908704); 湖北省国际科技合作计划项目(2020BHB023)

第一作者: 张怡(1998—),女,硕士研究生,2668563575@qq.com; ✉通信作者: 张延荣(1967—),女,博士,教授, yanrong_zhang@hust.edu.cn



然而，在 S(IV) 活化过程中， $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$ 极易与产生的自由基 SO_x^- 发生副反应，造成自由基内耗 (式 (8)~(10))，从而抑制 S(IV) 体系中污染物的氧化。前期的研究^[13] 表明，葡萄糖基碳材料可以催化活化 S(IV) 产生硫氧自由基氧化污染物，其活化可能是通过 S(IV) 与碳材料上的官能团络合并发生分子内电子移动完成的。如果将葡萄糖基碳材料引入 Cr(VI)/S(IV) 体系，Cr(VI) 与 S(IV) 反应生成 CrSO_6^{2-} ，并有可能与碳材料表面官能团发生配位，生成的不稳定络合物自分解产生自由基^[14-16]，从而强化 Cr(VI)/S(IV) 体系对污染物的氧化降解作用，同时在空间上抑制与 SO_x^- 的副反应，减少自由基内耗，为强化 Cr(VI)/S(IV) 体系降解有机污染物提供思路。

基于此，本研究采用双氯芬酸 (diclofenac, DCF) 为目标污染物，研究葡萄糖衍生碳材料强化 Cr(VI)/S(IV) 体系氧化降解污染物的性能，并深入探究了其促进机理。以期为 Cr(VI) 和 S(IV) 的有效利用，以及碳材料强化 Cr(VI)/S(IV) 体系的实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验试剂和仪器

1) 实验试剂。葡萄糖 (AR)，亚硫酸盐 (Na_2SO_3 , 98%)，重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)，双氯芬酸钠 (DCF, 99%)，甲醇 (methanol, MeOH, 99.5%, AR)，NaOH (99%, AR)， H_2SO_4 (95%~98%)，乙酸 (99.5%, AR)，二苯碳酰二肼 (99%, AR)，丙酮 (99.5%, AR)，乙二胺四乙酸 (Ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA, 99%, AR)，磷酸氢二钾 (99%, AR)，磷酸二氢钾 (99%, AR) 和叔丁醇 (tert-butyl alcohol, TBA, 99.5%, AR) 等购自国药集团化学试剂有限公司 (中国上海)，乙腈 (HPLC 级) 购自赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司，过硫酸铵 (AP, 99.99%, AR) 和 5,5-二甲基-吡啶 N-氧化物 (5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide, DMPO, 97%) 购自上海阿拉丁，5,5-二硫代双-(2-硝基苯甲酸) (5,5'-Dithiobis-(2-nitrobenzoic acid), DTNB, 98%, AR) 购自 Sigma-Aldrich。本研究中的所有化学药品和试剂均按原样使用，无需进一步纯化。

2) 实验仪器。高温管式炉 (SX-2-5-10, 武汉电炉厂)，电子分析天平 (BSA124S-CW, 德国赛多利斯 (Sartorius))，恒温鼓风干燥箱 (DZG-6 020, 天津华北实验有限公司)，纯水仪 (PCDX-J2-10, 成都品成科技有限公司)，恒温磁力搅拌水浴锅 (ZNCL-S, 科尔仪器设备有限公司)，UV-Vis 分光光度计 (UV-2 600, 日本岛津 (Shimadzu))，高效液相色谱 (HPLC LC-15C, 日本岛津 (Shimadzu))。

1.2 催化剂的制备

以葡萄糖为前驱体，在氮气气氛下以 $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率，于 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h，冷却至室温，将得到的碳材料记为 C-1000。

氧化处理：使用湿式化学氧化法^[17-18] 对碳材料进行氧化处理。处理过程如下：将过量的过硫酸铵添加到 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中制备饱和过硫酸铵溶液。称取 0.5 g 碳材料搅拌分散到 50 mL 氧化溶液中，经过硫酸铵氧化一定时间后用大量去离子水冲洗过滤，并于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h。获得的氧化材料记为 OC-t (t 表示氧化时间, h)。

还原处理：使用水热还原法^[19] 对碳材料进行还原处理。处理过程如下：称取 0.2 g 碳材料加入 40 mL 水中，通过 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液将 pH 调节至 11，超声 30 min 并搅拌 30 min 后，将得到的混

合物转移至内衬特氟隆的高压釜(50 mL)中,分别在160 °C和200 °C加热2 h,自然冷却至室温后取出,使用大量去离子水冲洗过滤,并于60 °C下干燥24 h。获得的还原材料RC-*T*(*T*表示水热还原的温度, °C)。

1.3 实验方法

实验在150 mL烧杯中进行。实验过程如下:取适量Na₂SO₃储备液和DCF储备液配制50 mL反应液,使用稀H₂SO₄将pH调节至7。加入适量K₂Cr₂O₇储备液和催化剂引发反应,其中Na₂SO₃浓度为2.4 mmol·L⁻¹,DCF的浓度为15 μmol·L⁻¹,Cr(VI)浓度为0.04 mmol·L⁻¹,C-1000投加量为0.1 g·L⁻¹(若无特殊标注,则反应条件与上述一致)。在给定的时间间隔内,取2 mL悬浮液并用0.22 μm水系滤头过滤以进行进一步分析。DCF浓度通过高效液相色谱进行分析,流动相为乙腈/水(50:50),流速0.8 mL·min⁻¹,在276 nm处测定。为防止取样后反应继续进行影响DCF浓度测定,在0.9 mL滤液中加入0.1 mL甲醇以终止反应。溶液中Cr(VI)的测定采用二苯碳酰二肼显色法,于540 nm波长处测定吸光度。S(IV)的含量使用DTNB比色法测定,在412 nm波长处测定吸光度。反应过程中产生的活性自由基使用DMPO作为自由基的自旋捕集剂,通过EPR光谱仪进行检测。实验在恒温水浴条件下进行,控制温度在(25±1) °C,所有实验均重复3次,结果的平均值相对误差小于±5%。

不同体系的对比实验:向DCF溶液、S(IV)/DCF混合溶液、Cr(VI)/DCF混合溶液中加入C-1000催化剂,在相同条件下进行C-1000/DCF、C-1000/S(IV)/DCF、C-1000/Cr(VI)/DCF体系的对照实验。向S(IV)/DCF混合溶液中,投加K₂Cr₂O₇储备液,进行Cr(VI)/S(IV)/DCF体系对照实验。

不同气氛实验:向一定量纯水中进行30 min的预曝气(N₂、Air、O₂),之后依次加入适量Na₂SO₃储备液、DCF储备液、稀硫酸、K₂Cr₂O₇储备液及催化剂引发反应,保持曝气,并按照取样时间进行单瓶实验。

淬灭实验:在反应开始前,向S(IV)-DCF混合溶液中分别加入0、2、5、10、20 mmol·L⁻¹的甲醇作为自由基淬灭剂,混合均匀后加入适量K₂Cr₂O₇储备液和催化剂引发反应,进行甲醇淬灭实验;按照相同的操作步骤,以叔丁醇作为·OH淬灭剂进行淬灭实验。

1.4 表征与分析

用场发射扫描电子显微镜(FEI-Sirion 200,荷兰FEI公司)研究催化剂的微观形貌。使用EPR(EMXnano,德国布鲁克公司)光谱仪检测反应过程中形成的自由基。通过X射线衍射仪(x'pert3 powder,荷兰PANalytical B.V.公司)检查获得的样品的相和晶体结构。使用傅立叶变换红外(Nicolet iS50R,美国赛默飞世尔科技公司)光谱分析材料的表面官能团。使用X射线光电子能谱法(Axis-ULTRA DLD-600 W,日本岛津(Shimadzu))对材料表面反应前后的官能团变化进行分析。通过拉曼光谱(LabRAM HR800,法国HORIBA Jobin Yvon公司)评估催化剂的缺陷程度。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

如图1(a)所示,C-1000材料表现为典型的碳材料无定型块状结构,表面无孔且相对光滑。由图1(b)中XRD的表征结果可见,在23°和43.5°处出现2θ的2个宽峰^[20],分别代表结晶碳的(002)和(100)平面。由图1(c)中FT-IR图谱可见,在1 013、1 155、1 631、1 713、2 911 cm⁻¹处的特征峰分别归属于C—O、C—O—C、C=O、O—C=O和C—H的拉伸振动峰,在3 438 cm⁻¹处观察到的宽峰可归属于—OH或水分子的拉伸振动峰^[21-22]。根据拉曼光谱(图1(d)),C-1000的I_D/I_G值为1.23,D波段和G波段分别在1 357 cm⁻¹和1 610 cm⁻¹处^[23]。

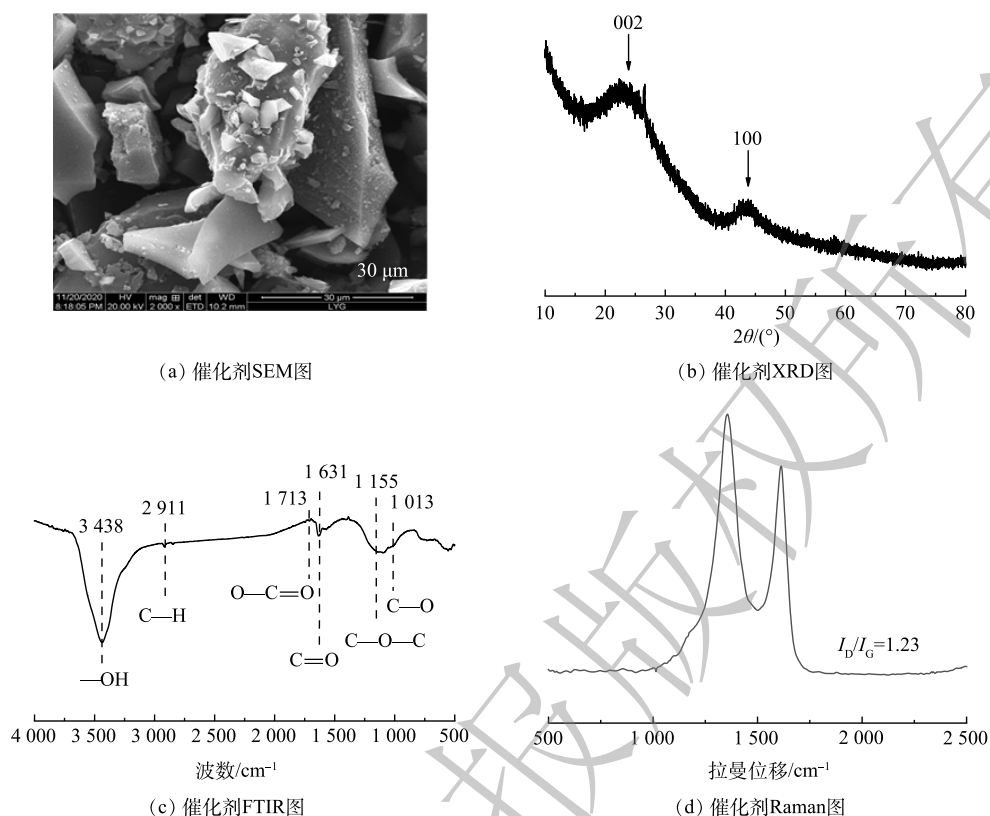


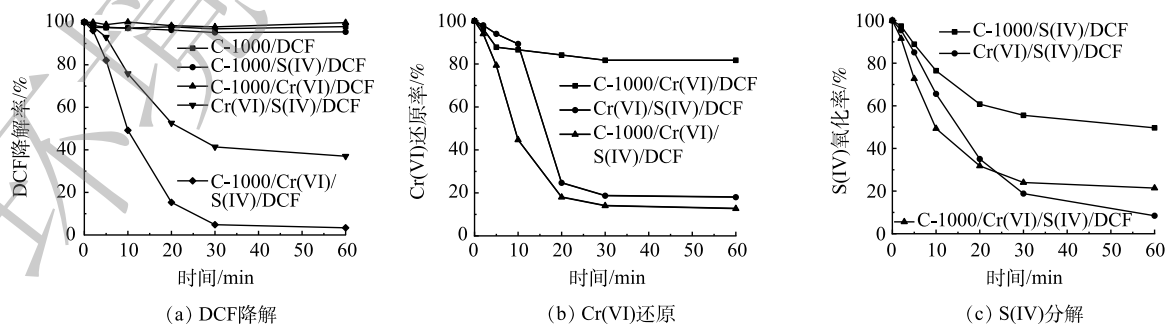
图 1 C-1000 的 SEM、XRD、FTIR 和 Raman 图谱

Fig. 1 SEM image, XRD pattern, FTIR spectrum and Raman spectrum of C-1000

2.2 不同体系对 DCF 的催化降解效果

图 2(a) 反映了不同体系对 DCF 的降解效果。结果表明，C-1000/Cr(VI)/S(IV) 体系的 DCF 降解率可达到 100%，而在不加 C-1000 的情况下，Cr(VI)/S(IV) 体系中的 DCF 去除率仅为 65%。为了探究 C-1000 的吸附作用，单独加入 C-1000 进行对比实验，结果表明，C-1000 对 DCF 几乎不产生吸附。以 C-1000/S(IV) 体系和 C-1000/Cr(VI) 体系作为对照，探究 C-1000 的单独活化作用，结果表明，DCF 的去除率不到 5%。因此，C-1000 能够有效增强 Cr(VI)/S(IV) 体系对有机物的氧化降解效能。

通过 Cr(VI) 还原曲线以及 S(IV) 分解曲线，探究 C-1000 对 Cr(VI)/S(IV) 体系降解效果的影响。如图 2(b) 所示，反应开始 10 min 时，Cr(VI)/S(IV)/DCF 体系仅有 10% 的 Cr(VI) 被还原。这归因于在反应初期，S(IV) 有一定的 pH 缓冲能力，Cr(VI) 在偏中性条件下主要以 HCrO_4^- 形式存在，氧化能



注：[C-1000]=0.1 g · L⁻¹；[Cr(VI)]=0.04 mmol · L⁻¹；[Na₂SO₃]=2.4 mmol · L⁻¹；[DCF]=15 μmol · L⁻¹；初始 pH=7；T=25 °C。

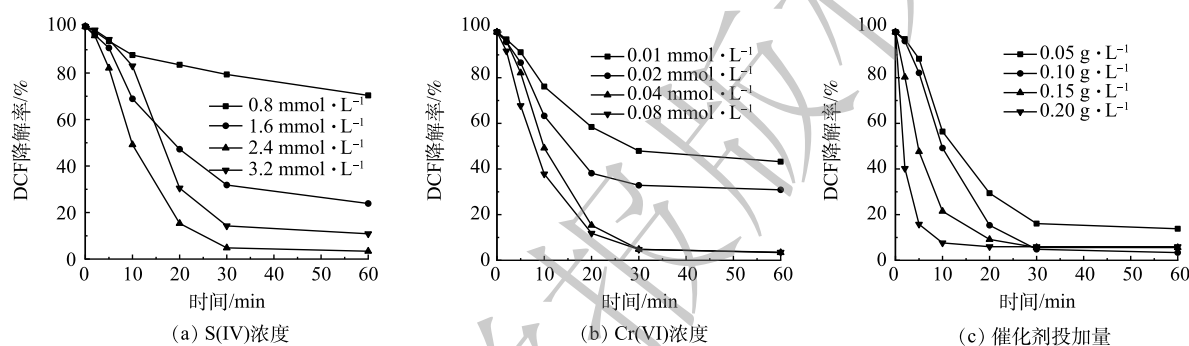
图 2 不同体系下的 DCF 降解、Cr(VI) 还原及 S(IV) 的氧化曲线

Fig. 2 DCF degradation, Cr(VI) reduction and S(IV) decomposition curves in different systems

力较弱^[24]；C-1000加入后显著加快了Cr(VI)的还原速率。结合图2(a)、图2(b)可见，DCF的降解速率变化与Cr(VI)还原率变化趋势相吻合。S(IV)的分解曲线如图2(c)所示，加入C-1000后S(IV)的分解速率加快，最终消耗量却有所减少，这也表明在C-1000强化过程中S(IV)的有效利用率得到进一步提高，侧面验证了活性自由基增加的可能性。

2.3 反应条件对C-1000/Cr(VI)/S(IV)体系降解DCF的影响

1) S(IV)浓度的影响。S(IV)由于自身的氧化还原特性，一方面被活化产生自由基，另一方面可作为还原剂淬灭自由基，从而导致降解效果变差，因此，研究S(IV)的投加量至关重要。如图3(a)所示，当S(IV)浓度由 $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $2.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，DCF去除率明显提高，反应60 min时DCF去除率由30%提高到100%。这主要是因为当S(IV)浓度升高后，体系中产生的活性自由基也随之增加，从而使得DCF降解效率得到大幅提升。但当S(IV)浓度进一步提高至 $3.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，过量的S(IV)与自由基反应，与DCF造成竞争效应，导致降解效果变差。



注: [C-1000]= $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; [Cr(VI)]= $0.04 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; [Na_2SO_3]= $2.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; [DCF]= $15 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 初始pH=7; $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

图3 不同反应条件对DCF降解效率的影响

Fig. 3 Effect of different reaction conditions on DCF degradation efficiency

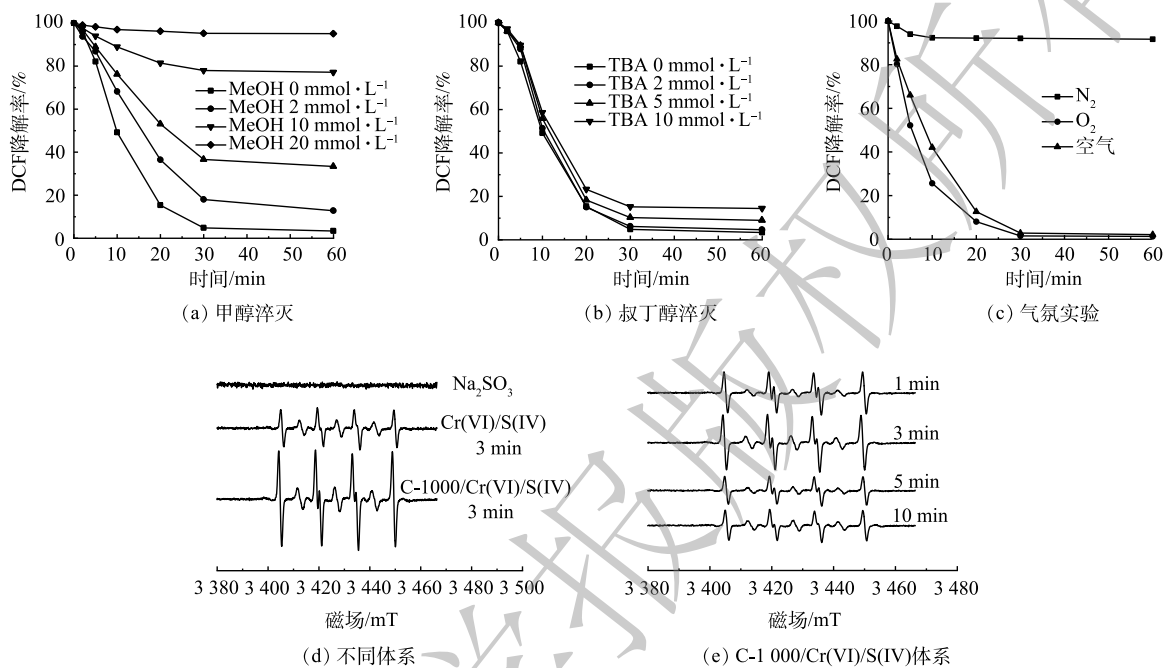
2) Cr(VI)浓度的影响。Cr(VI)作为强氧化剂，在整个亚硫酸盐体系中起到激活氧化的作用。本研究考察了Cr(VI)投加量对C-1000/Cr(VI)/S(IV)体系降解DCF的影响。如图3(b)所示，DCF的降解率随着Cr(VI)浓度增加而增加，Cr(VI)浓度由 $0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高为 $0.04 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，DCF的降解速率和去除率均有大幅提高。这归因于S(IV)被进一步活化，自由基的产生速率加快。但当Cr(VI)浓度继续增加，DCF的去除速率的提升不明显，这表明此时自由基的产生速率已经达到最大，S(IV)浓度成为提高反应速率的限制因素。

3) C-1000投加量的影响。进一步研究了催化剂投加量对DCF降解效率的影响。如图3(c)所示，增加C-1000的投加量能显著提高DCF的降解效率。催化剂投加量为 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，DCF的去除率为86%；当催化剂投加量增加至 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，DCF的去除率增加至100%，同时反应速率常数从 0.0836 min^{-1} 提高至 0.2736 min^{-1} 。这可能是因为C-1000投加量的增加可为体系提供更多活性位点，有利于产生更多的活性自由基，进而提高对DCF的降解效率。综合考虑高效性和经济性，选择 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为本体系中催化剂投加量。

2.4 活性物种检测

上述结果表明，C-1000可以显著增强Cr(VI)/S(IV)体系的氧化性能。有研究表明，在S(IV)活化体系，活性物种主要包括 SO_3^- 、 SO_4^- 、 SO_5^- 和 $\cdot\text{OH}$ ^[3,8]，因此，推测C-1000有利于活性自由基放入产生。据报道，甲醇(MeOH)可以同时淬灭 SO_3^- ($k = 1.6 \times 10^4 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$)、 SO_4^- ($k = 3.2 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$)和 $\cdot\text{OH}$ ($k = 9.7 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$)^[25]，而叔丁醇(TBA)通常用于淬灭 $\cdot\text{OH}$ ($k = 3.8 \times 10^8 \sim 7.6 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$)^[26]。因此，选用MeOH和TBA作为自由基淬灭剂分析反应过程中的自由基种类和贡

献。如图4(a)和图4(b)所示,在C-1000/Cr(VI)/S(IV)体系中,过量MeOH的加入几乎完全抑制了DCF的降解,而加入过量TBA仅有部分抑制。该结果证明在C-1000/Cr(VI)/S(IV)体系中, SO_5^- 的作用可忽略不计,因为 SO_5^- 对醇是惰性的($k < 10^3 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$)^[8]; $\cdot\text{OH}$ 对DCF的氧化有部分贡献,但并不是起主要作用的活性物种。



注:[C-1000]=0.1 g·L⁻¹;[Cr(VI)]=0.04 mmol·L⁻¹;[Na₂SO₃]=2.4 mmol·L⁻¹;[DCF]=15 μmol·L⁻¹;初始pH=7;T=25 °C。

图4 淬灭实验、气氛实验及不同体系的DMPO的EPR图谱

Fig. 4 Quenching experiment, atmosphere experiment and EPR spectra of DMPO obtained in different system.

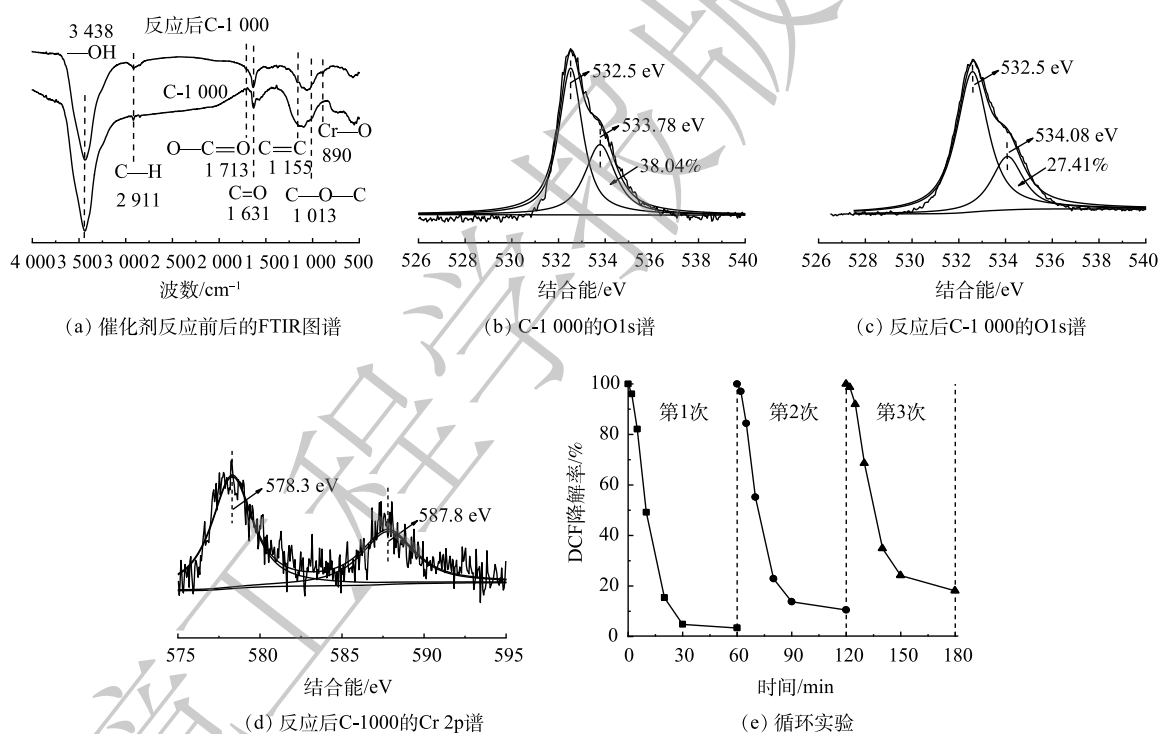
设计气氛实验进一步确定 SO_3^- 和 SO_4^- 的作用。在由 SO_3^- 引发的链式自由基反应中,产生 SO_4^- 的关键在于 O_2 的参与,其中 SO_5^- 是 SO_4^- 的前体。如图4(c)所示,在 N_2 饱和体系中,反应30 min时DCF的氧化率仅为5%;而在 O_2 饱和体系中,30 min时DCF去除率已达到98%。该现象说明溶液中的 O_2 是DCF氧化降解的重要影响因素。在氮气饱和体系中,由于溶液中溶解氧含量极低, SO_3^- 无法进一步反应生成 SO_4^- 和 SO_5^- ,导致DCF降解几乎被完全抑制;而在氧饱和系统中, O_2 可与 SO_3^- 反应生成 SO_4^- ,从而加快DCF的氧化降解。上述实验结果表明,在C-1000/Cr(VI)/S(IV)体系氧化降解DCF过程中, SO_4^- 起主要作用。

如图4(d)所示,在相同反应时间下,对比Cr(VI)/S(IV)体系,C-1000/Cr(VI)/S(IV)体系中DMPO/ SO_3^- 加合物的信号峰强度明显增加,这表明C-1000能够显著促进Cr(VI)/S(IV)体系中 SO_3^- 的产生。图4(e)反映了C-1000/Cr(VI)/S(IV)体系在反应开始前10 min内 SO_3^- 的产生数量情况。如图4(e)所示,DMPO/ SO_3^- 峰强度随反应时间呈现先升高后降低的趋势,在反应3 min时峰强度最高,此时C-1000催化活化Cr(VI)/S(IV)体系产生的 SO_3^- 达到最高, SO_3^- 与 O_2 反应引发链式反应,产生了更多活性更强的 SO_4^- ,从而促进DCF氧化。在图4(d)、图4(e)中未检测到 SO_4^- 的信号,可以归因于在S(IV)活化体系中, SO_4^- 主要由 SO_5^- 与 HSO_3^- 或 SO_5^- 反应生成,根据反应速率常数, SO_5^- 与 SO_5^- 的反应速率明显高于 HSO_3^- (式(7)~(8)),但由于 HSO_3^- 与 SO_4^- 存在副反应,其反应速率常数与式(8)相当(均为 10^8),从而降低了 SO_4^- 的有效利用率。另一方面,很可能是因为过量的DMPO可捕获所有的 SO_3^- 并终止随后的自由基链反应^[6],并且DMPO- SO_4^- 加合物的灵敏度较低,

一般来说较难检测到,在其他 S(IV) 活化体系中也有类似的结果^[25],因而没有观察到明显的 DMPO-SO₄⁻加合物信号。而溶液中已存的 SO₄⁻易转化为 SO₄²⁻与 HSO₄⁻等更加稳定的离子(式(5)-(6))。

2.5 促进机制

有研究表明,多羧酸盐的羧基(-COOH)可以与 CrSO₆²⁻络合从而形成不稳定的络合物,通过电子内部转移可以快速自分解产生 SO₃⁻,从而减少 S(IV)的消耗^[16,27-30],提高 S(IV)的利用效率。因此,采用 FTIR 对反应前后的材料表面官能团变化进行分析。如图 5(a)所示,反应后 C-1000 材料表面 -COOH 含量降低,而官能团 C=O 和 C-H 的强度有明显提升,同时在 890 cm⁻¹附近发现一个新峰,可归因于 Cr-O 的拉伸振动^[31]。该现象表明 -COOH 可能与 CrSO₆²⁻配位形成络合物,并作为电子供体参与 Cr(VI)还原。通过 XPS 表征进一步验证该机理,结果如图 5(b)、图 5(c)所示。反应前催化剂表面 -COOH 的峰位置为 533.78 eV^[32],含量为 38.04%,反应后 -COOH 含量减少至 26.05%,表面 -COOH 峰位置向高结合能方向偏移 0.3 eV,这表明 -COOH 给出电子。图 5(d)为反应后催化剂的 Cr2p 图谱。在 587.8 eV 和 578.3 eV 处分别检测到 Cr2p_{1/2} 和 Cr2p_{3/2},经分析可归属于 Cr(VI)^[33],这表明 Cr 可能与 C-1000 成键。



注:[催化剂]=0.1 g·L⁻¹;[Cr(VI)]=0.04 mmol·L⁻¹;[Na₂SO₃]=2.4 mmol·L⁻¹;[DCF]=15 μmol·L⁻¹;初始pH=7;T=25 °C。

图 5 反应前后 C-1000 的 FTIR 图谱、O1s 和 Cr2pXPS 图谱以及循环实验

Fig. 5 FTIR spectra, XPS O1s and Cr2p region scan of C-1000 before and after the reaction, and cyclic experiments

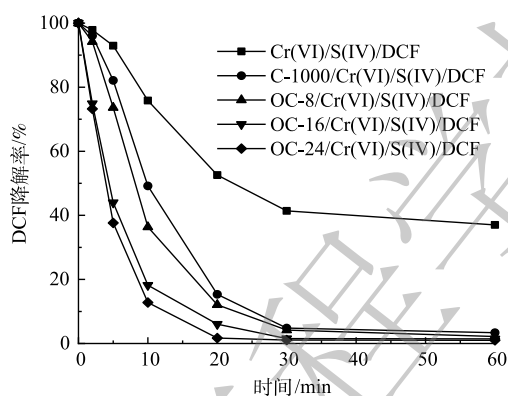
如图 5(e)所示,随着循环次数增加,C-1000 对 DCF 降解的促进效果逐渐减弱,在第 3 个循环中,DCF 的去除率降至 80%。这表明 C-1000 的表面 -COOH 可能被逐渐氧化,导致催化活性下降。

因此,结合 FTIR 和 Cr2p 的 XPS 图谱,初步推测 C-1000 表面 -COOH 可能与 CrSO₆²⁻形成配合物,同时碳材料的优良导电性促进了配合物的内部电子转移,从而加速 SO₃⁻的产生,减少 CrSO₆²⁻与 HCrO₄⁻的副反应。同时 -COOH 与 S(IV)作为电子给体可进一步提高 Cr(VI)的氧化效率,更加快速大量的产生 SO₃⁻、SO₄⁻等活性物种氧化降解有机污染物。

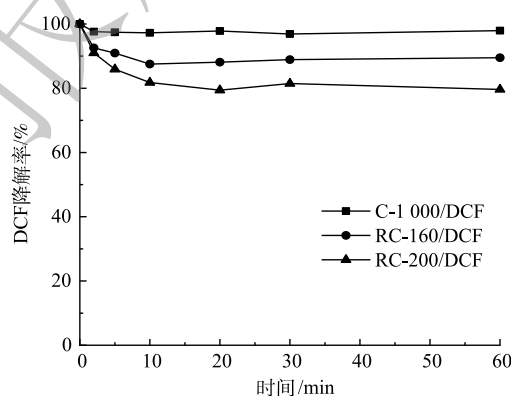
为了验证该机理,分别通过氧化/还原处理增加/减少碳材料表面 -COOH 含量,以探究

—COOH的作用。将过硫酸铵氧化处理后的C-1000记为OC- t ，通过控制氧化处理时间来控制碳材料的表面氧化程度，氧化时间越长，C-1000表面—COOH含量越高^[18]。经过水热还原处理的记为RC- T ， T 代表水热还原处理温度，通过控制温度来控制材料表面官能团的还原^[19]。当温度为160℃时，碳材料表面—OH被超临界水中的羟基质子化H还原成水，C—O—C发生开环生成—OH，但对—COOH影响不大；而当温度升至200℃时，—COOH无法维持稳定被还原成C=O，并进一步还原为—OH。

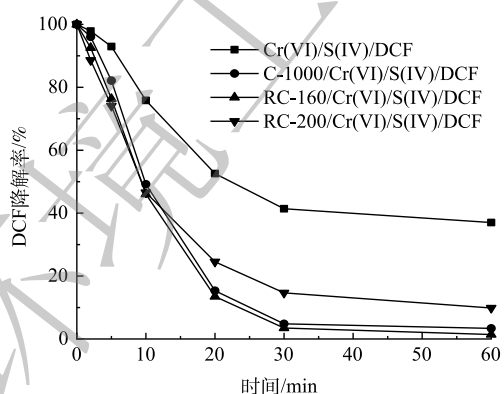
如图6(a)所示，随着氧化处理的时间增加，OC- t 对Cr(VI)/S(IV)体系的促进作用也逐渐增强，其中氧化时间为16 h(OC-16)的体系在20 min时DCF去除率可达95%。另一方面，与C-1000相比，RC-160和RC-200对DCF的去除也出现不同程度的抑制。图6(b)为不同碳材料对DCF的吸附效果，C-1000经水热还原处理后对DCF可产生吸附，这可能归因于在还原处理过程中，碳材料表面官能团结构组成发生改变，从而影响其吸附性能^[19,34]。如图6(c)所示，将RC-160与RC-200引入Cr(VI)/S(IV)体系后，DCF的去除率分别为100%和90%，考虑到RC-160与RC-200对DCF分别存在约10%与20%的吸附，经计算其促进分别为30%和10%左右，—COOH含量与DCF氧化降解的促进效果呈正相关。该现象表明—COOH可能是促进DCF降解的主要活性位点。图6(d)中的FTIR图谱也进一步验证了该结果。与C-1000相比，OC-16中—COOH峰强明显增加，—OH峰强略有下降；反应完成后，OC-16中—COOH峰强减弱，C=O、C—OH与C—O—C含量显著增



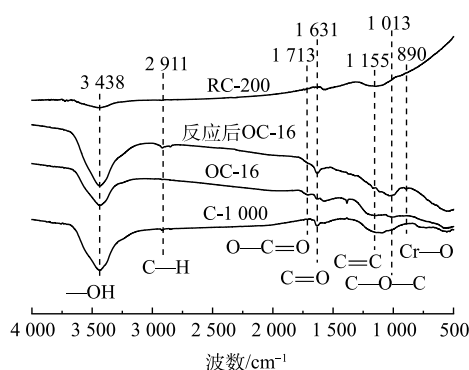
(a) 氧化时间对DCF降解的影响



(b) 还原处理温度对碳材料吸附性的影响



(c) 还原处理温度对DCF降解的影响



(d) 不同碳材料的FTIR图谱

注: OC- t 表示经氧化处理的C-1000(t 为氧化时间, h), RC- T 表示经还原处理的C-1000(T 为水热还原的温度, °C)

图6 氧化时间和还原处理温度对Cr(VI)/S(IV)体系吸附和降解DCF效率的影响及不同碳材料的FTIR图谱

Fig. 6 Effects of oxidation time and reduction temperature on the adsorption and degradation efficiency of DCF by Cr(VI)/S(IV) systems and FTIR spectra of different carbon materials

加, 并且同样在 890 cm^{-1} 附近出现可归因于 Cr—O 拉伸振动的新峰^[31]。这进一步证明了碳材料表面—COOH 可能与 CrSO_6^{2-} 形成配合物, 并且该配合物在强化 Cr(VI)/S(IV) 体系中起到关键作用。

为了进一步验证碳材料—COOH 含量对 Cr(VI)/S(IV) 体系强化效果的影响, 对碳材料的 O1s 谱进行分析。如图 7(a)~(d) 所示, 与 C-1000 相比, OC-*t* 材料的表面—COOH 含量得到显著提升, 并随着氧化时间增加而增加。此外, 结合图 7(e) 可知, 碳材料表面—COOH 含量变化与对应体系 DCF 降解反应速率常数变化向吻合。对二者进行定量构效关系 (Quantitative structure-activity relationship, QSAR) 分析, 结果如图 7(f) 所示。DCF 降解反应速率常数与碳材料表面—COOH 含量之间具有良好的正相关 ($R^2=0.94$)。即—COOH 的含量越高, 可提供的活性位点就越多, 越有利于 COO— CrSO_6 络合物的内部电子转移产生自由基^[28], 进而加快 DCF 的降解反应速率, 提高污染物去除率并减少 S(IV) 的副反应消耗。

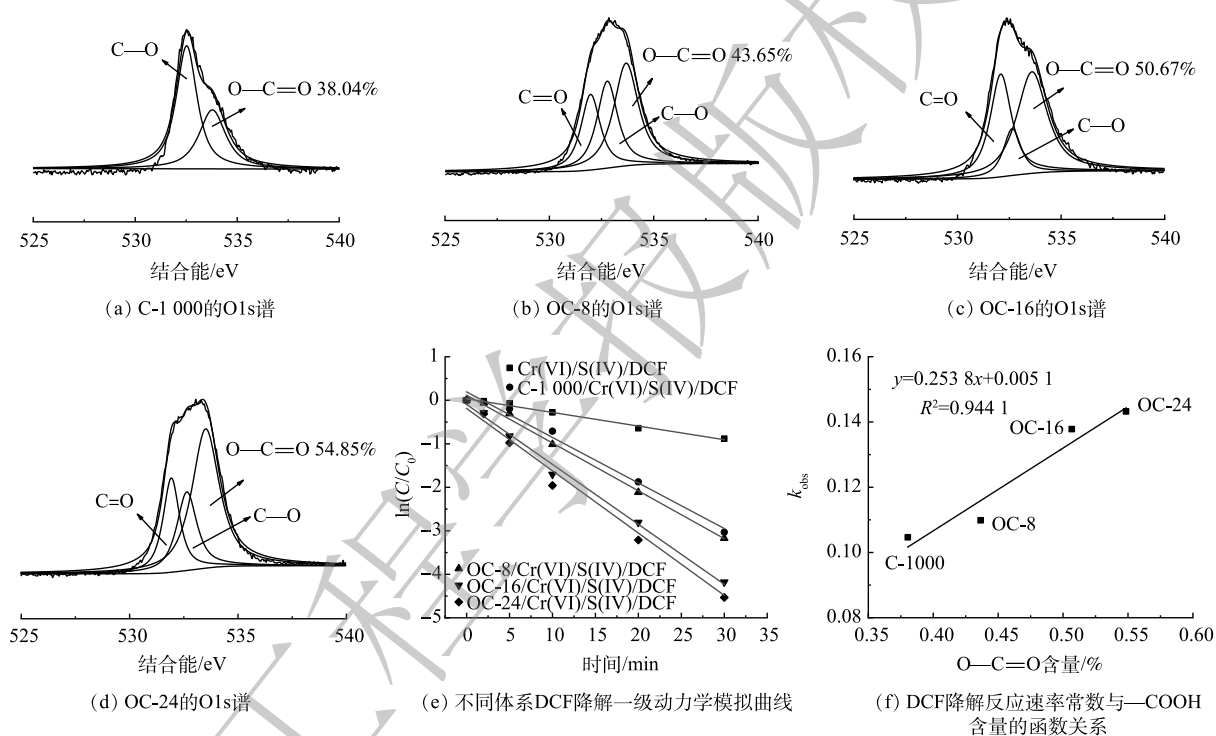


图 7 不同碳材料的 O1s 谱, 不同体系 DCF 降解一级动力学模拟曲线及 DCF 降解反应速率常数与—COOH 含量的函数关系

Fig. 7 O1s region scan of different carbon materials, first-order kinetics model of DCF degradation in different systems, and functional relationship between DCF degradation rate constant and carboxyl content

基于以上结果, 提出 C-1000 强化 Cr(VI)/S(IV) 体系降解 DCF 可能的机理, 如图 8 所示。在 Cr(VI)/S(IV) 体系中, HCrO_4^- 与 HSO_3^- 反应生成配合物 CrSO_6^{2-} , CrSO_6^{2-} 与 HSO_3^- 进一步反应生成中间配合物 $[\text{CrO}_2(\text{SO}_3)_2]^{2-}$, 该配合物不稳定, 经分子间电子转移分解产生 Cr(III) 和 SO_3^- 。在 C-1000/Cr(VI)/S(IV) 体系中, DCF 的氧化降解效果得到增强。有研究表明, 分子结构内含有羧基基团的有机羧酸可与铬离子配位, 通过内球电子转移加快 Cr(VI) 还原与污染物降解^[16]。但 C-1000/Cr(VI)/DCF 对照体系对 DCF 的氧化降解贡献较低 (图 2(a)), 因此, 推断碳材料表面—COOH 可能与 CrSO_6^{2-} 发生配位, 该配合物借助碳材料的导电性通过内部电子转移反应生产 SO_3^- , C-1000 可作为电子给体参与 S(IV) 还原 Cr(VI) 的反应 (图 5(b)~(c)), 该反应抑制了中间配合物 $[\text{CrO}_2(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ 的生成, 可促进 Cr(VI) 还原并提高 SO_3^- 的产率, 提高 S(IV) 的有效利用率。C-

1000/Cr(VI)/S(IV) 体系中 SO_3^- 的产量在短时间内迅速提升, 进一步引发自由基链式反应产生强氧化性自由基 SO_4^- 和 $\cdot\text{OH}$, 实现污染物的氧化降解, 其中 SO_4^- 为主要活性物种, $\cdot\text{OH}$ 有部分贡献。反应结束后, C-1000 表面 $-\text{COOH}$ 由于部分参与 Cr(VI) 的还原而被氧化成碳氧单键 (图 5(a)), OC-16 反应前后的 FTIR 图谱进一步证实了 $-\text{COOH}$ 官能团的变化 (图 6(d)), 这也是 C-1000 循环过程中活性降低的重要原因。通过调控材料表面 $-\text{COOH}$ 含量, 观察 OC- t 、RC- T 对 Cr(VI)/S(IV) 体系的活化效果, 进行相关性分析后发现 $-\text{COOH}$ 含量与碳材料的催化效果呈线性正相关, 该现象证明 $-\text{COOH}$ 在 C-1000 强化 Cr(VI)/S(IV) 体系过程中起到关键作用。

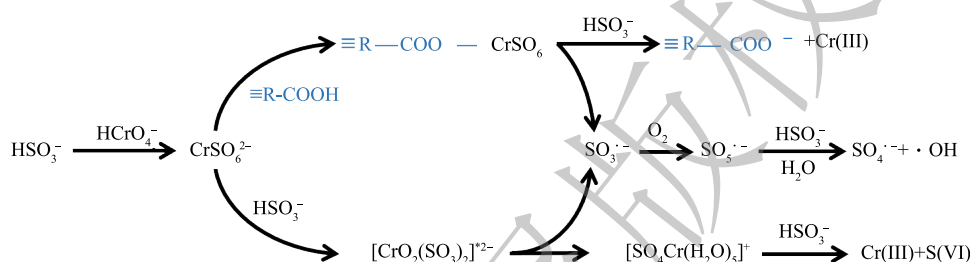
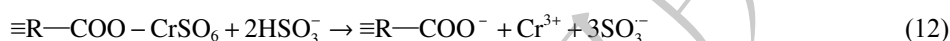


图 8 C-1000 对 Cr(VI)/S(IV) 体系的促进机理

Fig. 8 Promotion mechanism of C-1000 in Cr(VI)/S(IV) system

3 结论

1) 以葡萄糖为原料制备的无金属碳材料可有效强化 Cr(VI)/S(IV) 体系, 提高 Cr(VI) 的氧化效率和 S(IV) 的有效利用率, 在中性条件下促进产生活性氧自由基, 增强对双氯芬酸的氧化降解。

2) 体系中产生大量 SO_3^- , 并进一步引发链式反应产生强氧化性 SO_4^- 和 SO_5^- , 其中 DCF 主要由 SO_4^- 氧化降解, $\cdot\text{OH}$ 有部分贡献。

3) 根据反应前后碳材料表面官能团和组分变化可知, C-1000 的表面 $-\text{COOH}$ 可与 CrSO_6^2- 配位, 通过电子内部转移促进 Cr(VI) 活化 S(IV) 产生 SO_4^- , 从而降解 DCF。

参考文献

- [1] GIL-CARDEZA M L, FERRI A, CORNEJO P, et al. Distribution of chromium species in a Cr-polluted soil: Presence of Cr(III) in glomalin related protein fraction[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 493: 828-33.
- [2] CONG Y Q, SHEN L D, WANG B M, et al. Efficient removal of Cr(VI) at alkaline pHs by sulfite/iodide/UV: Mechanism and modeling[J]. *Water Research*, 2022, 222: 118919.
- [3] DONG H Y, WEI G F, CAO T C, et al. Insights into the oxidation of organic cocontaminants during Cr(VI) reduction by sulfite: The overlooked significance of Cr(V)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(2): 1157-1166.
- [4] HAIGHT G P, PERCHONOCK E, EMMENEGGER F, et al. The mechanism of the oxidation of sulfur(IV) by chromium in acid solution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1965, 87: 3835-3840.
- [5] BRANDT C, ELDING L I. Role of chromium and vanadium in the atmospheric oxidation of sulfur(IV)[J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32: 797-800.
- [6] JIANG B, LIU Y K, ZHENG J T, et al. Synergetic transformations of multiple pollutants driven by Cr(VI)-sulfite reactions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(20): 12363-71.
- [7] YUAN Y N, YANG S J, ZHOU D N, et al. A simple Cr(VI)-S(IV)- O_2 system for rapid and simultaneous reduction of Cr(VI) and oxidative degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*,

- 2016, 307: 294-301.
- [8] DONG H Y, WEI G F, FAN W J, et al. Reinvestigating the role of reactive species in the oxidation of organic co-contaminants during Cr(VI) reactions with sulfite[J]. *Chemosphere*, 2018, 196: 593-597.
- [9] BUXTON G V, MCGOWAN S, SALMON G A, et al. A study of the spectra and reactivity of oxysulphur-radical anions involved in the chain oxidation of S(IV): A pulse and γ -radiolysis study[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30: 2483-2493.
- [10] WARNECK P, ZIAJKA J. Reaction mechanism of the iron(III)-catalyzed autoxidation of bisulfite in aqueous solution: Steady state description for benzene as radical scavenger[J]. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1995, 99: 59-65.
- [11] ZHANG J M, MA J, SONG H R, et al. Organic contaminants degradation from the S(IV) autoxidation process catalyzed by ferrous-manganous ions: A noticeable Mn(III) oxidation process[J]. *Water Research*, 2018, 133: 227-235.
- [12] DAS T N. Reactivity and role of $\text{SO}_5^{\cdot-}$ radical in aqueous medium chain oxidation of sulfite to sulfate and atmospheric sulfuric acid generation[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105: 9142-9155.
- [13] ZHANG Y, YANG W, ZHANG K K, et al. Sulfite activation by glucose-derived carbon catalysts for As(III) oxidation: The role of ketonic functional groups and conductivity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(17): 11961-11969.
- [14] WANG Z H, MA W H, CHEN C C, et al. Photochemical coupling reactions between Fe(III)/Fe(II), Cr(VI)/Cr(III), and polycarboxylates: Inhibitory effect of Cr species[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(19): 7260-7266.
- [15] KRISHNAMURTY K V., HARRIS G M. The chemistry of the metal oxalato complexes[J]. *Chemical Reviews*, 1961, 61(3): 213-246.
- [16] JIANG B, WANG X L, LIU Y K, et al. The roles of polycarboxylates in Cr(VI)/sulfite reaction system: Involvement of reactive oxygen species and intramolecular electron transfer[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 457-66.
- [17] LI N, MA X L, ZHA Q F, et al. Maximizing the number of oxygen-containing functional groups on activated carbon by using ammonium persulfate and improving the temperature-programmed desorption characterization of carbon surface chemistry[J]. *Carbon*, 2011, 49(15): 5002-5013.
- [18] GOSCIANSKA J, OLEJNIK A, NOWAK I, et al. Stability analysis of functionalized mesoporous carbon materials in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 290: 209-219.
- [19] GAN G Q, FAN S Y, LI X Y, et al. Effects of oxygen functional groups on electrochemical performance of carbon materials for dechlorination of 1, 2-dichloroethane to ethylene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 434: 134547.
- [20] REN Y, YUAN Z L, LV K, et al. Selective and metal-free oxidation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-diformylfuran over nitrogen-doped carbon materials[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(21): 4946-4956.
- [21] ZHANG K K, SUN P, FAYE M C A S, et al. Characterization of biochar derived from rice husks and its potential in chlorobenzene degradation[J]. *Carbon*, 2018, 130: 730-740.
- [22] ZHANG K K, KHAN A, SUN P, et al. Simultaneous reduction of Cr(VI) and oxidization of organic pollutants by rice husk derived biochar and the interactive influences of coexisting Cr(VI)[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 706: 135763.
- [23] GU Y, LI H X, LIU L X, et al. Constructing CNTs-based composite membranes for oil/water emulsion separation via radiation-induced "grafting to" strategy[J]. *Carbon*, 2021, 178: 678-687.
- [24] LIU Y J. Simultaneous oxidation of phenol and reduction of Cr(VI) induced by contact glow discharge electrolysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2/3): 992-6.
- [25] LUO T, PENG Y, CHEN L, et al. Metal-free electro-activated sulfite process for As(III) oxidation in water using graphite electrodes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(16): 10261-10269.
- [26] KHAN A, WANG H B, LIU Y, et al. Highly efficient $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2$ -500 nanocomposite for peroxymonosulfate activation: comprehensive investigation of manganese oxides[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(4): 1590-1600.
- [27] GHOSH M C, GELERINTER E, GOULD E S. Electron Transfer. 111. Disproportionation of carboxylato-bound chromium(IV). Catalysis by Manganese(II)[J]. *American Chemical Society*, 1992, 31: 702-705.
- [28] JIANG B, HE H H, LIU Y J, et al. pH-dependent roles of polycarboxylates in electron transfer between Cr(VI) and weak electron donors[J]. *Chemosphere*, 2018, 197: 367-374.
- [29] ZHANG K K, SUN P, ZHANG Y, et al. Enhancement of S(IV)-Cr(VI) reaction in p-nitrophenol degradation using rice husk biochar at neutral conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 749: 142086.
- [30] HUBER C F, HAIGHT G P. The oxidation of manganese(II) by chromium(VI) in the presence of oxalate ion[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1976, 98(14): 4128-4131.
- [31] JOHNSTON C P, CHRYSOCHOOU M. Mechanisms of chromate adsorption on hematite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 138: 146-157.
- [32] HU P D, SU H R, CHEN Z Y, et al. Selective degradation of organic pollutants using an efficient metal-free catalyst derived from carbonized polypyrrole via peroxymonosulfate activation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(19): 11288-11296.
- [33] CHOPPALA G, BOLAN N, KUNHIKRISHNAN A, et al. Differential effect of biochar upon reduction-induced mobility and bioavailability of arsenate and chromate[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 374-81.

- [34] SUMARAJ, XIONG Z X, SARMAH A K, et al. Acidic surface functional groups control chemisorption of ammonium onto carbon materials in aqueous media[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 698: 134193.

(责任编辑: 曲娜)

Degradation efficiency and mechanism of diclofenac in waterbody by Cr(VI)/sulfite system strengthened by glucose derived carbon materials

ZHANG Yi¹, YANG Wei¹, SUN Peng^{1,2}, ZHANG Yanrong^{1,*}

1. School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;
2. School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

*Corresponding author, E-mail: yanrong_zhang@hust.edu.cn

Abstract Sulfite (S(IV)) is commonly used for the reduction detoxification of Cr(VI) in waterbody with the production of SO_x^- , which can synchronously oxidize the organic pollutants in water, but the efficiency is low. In this study, glucose was used as a precursor to prepare metal-free carbon materials (C-1000) through pyrolysis, and the promotion effect and mechanism of C-1000 on Cr(VI)/S(IV) system under neutral conditions was explored. The results showed that the degradation efficiency of diclofenac (diclofenac, DCF) was significantly increased from 63% to 100% within 30 min when the dosage of C-1000 was $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, and the removal rate was 3.4 times higher than Cr(VI)/S(IV) system. Radical scavenging experiments and EPR results confirmed that both SO_4^- and $\cdot\text{OH}$ participated the degradation of DCF, and SO_4^- was the main reactive oxygen species, $\cdot\text{OH}$ was followed. The results of FTIR and XPS characterization suggested that $-\text{COOH}$ on C-1000 surface may coordinate with CrSO_6^{2-} to form ternary complexes. The excellent electrical conductivity of C-1000 could facilitate the internal electron transfer of the complexes and accelerate the generation of SO_3^- followed by the production of SO_4^- via chain reaction, thus the organic degradation effect was strengthened. The quantitative structure-activity relationships of the C-1000/Cr(VI)/S(IV) system were established to further verify the complexation between CrSO_6^{2-} and $-\text{COOH}$ by regulating the $-\text{COOH}$ content on the surface through the redox treatment.

Keywords carbon; sulfite; Cr(VI); diclofenac degradation; degradation mechanism