



文章栏目：“废水中抗生素的去除技术研究”专题

DOI 10.12030/j.cjee.202004019 中图分类号 X523 文献标识码 A

喻海彬, 胡文勇, 刘静怡, 等. 钴金属-有机骨架活化过硫酸钠降解废水中的盐酸土霉素[J]. 环境工程学报, 2020, 14(9): 2506-2514.

YU Haibin, HU Wenyong, LIU Jingyi, et al. Cobalt metal-organic framework activated sodium persulfate for the oxytetracycline hydrochloride degradation in wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(9): 2506-2514.

钴金属-有机骨架活化过硫酸钠降解废水中的盐酸土霉素

喻海彬, 胡文勇*, 刘静怡, 杨哲, 沈良辰

吉首大学生物资源与环境科学学院, 吉首 416000

第一作者: 喻海彬 (1992—), 男, 硕士研究生。研究方向: 医疗废水污染处理。E-mail: yhb13142@163.com

*通信作者: 胡文勇 (1973—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 重金属污染修复等。E-mail: 354579235@qq.com

摘要 采用新制备的钴金属-有机骨架 (Co-MOF) 和过硫酸钠 (PS) 分别作为催化剂和氧化剂, 并通过 Co-MOF 活化 PS 降解废水中的盐酸土霉素, 考察 Co-MOF 浓度、PS 浓度、pH 及温度对降解盐酸土霉素的影响。SEM、TEM、XRD 及 XPS 等结果证明, Co-MOF 成功地被合成。降解实验结果表明, 与单独的 Co-MOF、PS 相比, Co-MOF/PS 的降解性能有大幅度的提高。当 pH=5、温度 30 ℃、Co-MOF 为 200 mg·L⁻¹ 以及 PS 为 2 000 mg·L⁻¹ 时, 5 min 后对 20 mg·L⁻¹ 盐酸土霉素的降解率最高达到 97.1%。在催化剂的重复使用实验中, Co-MOF 第 4 次运行对盐酸土霉素的降解率由 97.1%(第 1 次)降低至 82.1%, 这表明 Co-MOF 材料可以重复利用降解盐酸土霉素。Co-MOF 降解盐酸土霉素实验反应前后的 XRD 和 XPS 数据表明 Co-MOF 具备良好的稳定性。以上研究结果可为新型高效降解体系的开发及其在水环境污染控制领域的应用提供参考。

关键词 盐酸土霉素; 钴金属-有机骨架; 降解

近年来, 抗生素的广泛使用导致其以不同的方式大量流入环境^[1-2], 其中包括盐酸土霉素。盐酸土霉素属于一种广谱抗菌素, 在养殖业和农业中作为杀虫剂普遍使用, 但是其很难被生物体完全吸收, 盐酸土霉素的部分代谢产物及大量的残留会进入环境中, 危害环境并给人类带来危害风险^[3]。目前, 针对抗生素的废水处理方法有水解、生物降解、高级氧化法等, 其中, 水解和生物降解均有耗时长、耗资大等缺点。高级氧化法是目前研究最为广泛一种废水处理方法, 包括有芬顿氧化法^[4-5]、光催化氧化法^[6]和电化学氧化法^[7-8]等。

高级氧化法主要利用具有强氧化性功能的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 或硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 与废水中的目标污染物发生反应, 氧化降解污染物并使其矿化。近年来, 运用 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[9] 的高级氧化技术逐渐成为热门, 跟 $\cdot\text{OH}$ ^[10-11] 比较发现, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有较低的氧化还原电势 (2.60 V), 而且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的使用寿命比 $\cdot\text{OH}$ 要更长久, 能在降解污染物的同时保持节能和高效^[12-14]。常规的高级氧化催化剂的催化活性较低, 其中, 一种新颖的金属-有机骨架材料 (metal-organic frameworks, MOFs) 引起人们广泛的关注。MOFs 因其具有高比表面积、高稳定性和高孔隙率的特点被频繁运用。如 PENG 等^[15] 和 ZHANG 等^[16]

研究基于 MOFs 的新型材料 MIL-53(Al) 和 H-UiO-66s 对各类废水有机污染物的捕获时发现, MIL-53(Al) 和 H-UiO-66s 均对有机污染物产生高效的吸附和去除, 这表明 MOFs 具备去除污染物的性能。另外, MON 等^[17]和胡龙兴等^[18]研究 MOFs 对水体污染的修复效果的结果表明, MOFs 能有效的降解有机污染物。本研究采用水热法制备 Co-MOF 催化剂, 并对其物化性质进行了表征。同时, 考察了 Co-MOF 活化 PS 降解盐酸土霉素的性能及重复利用效果, 并进一步对该降解反应的机理进行分析, 以期新型高效降解体系的开发及其在水环境污染控制领域的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

实验试剂: 均苯三甲酸 (GR, 上海化学)、三乙胺 (GR, 国药控股)、六水合硝酸钴 (AR, 国药控股)、叔丁醇 (CP, 国药)、抗坏血酸 (AR, 国药)、盐酸土霉素 (国药); 其他试剂均为国药分析纯试剂, 实验用水为去离子水。

实验仪器: KH-100 型 Teflon-lined 反应釜 (北京瑞昌伟业)、pHS-3C 型 pH 计 (上海仪电科学)、UV1900 型紫外可见分光光度计 (上海佑科)、SHA-C 型水浴恒温振荡箱 (常州澳华)、ZA3300 型火焰原子吸收分光光度计 (北京日立)。

1.2 实验方法

1) Co-MOF 的制备。量取 25 mL 去离子水于烧杯中, 加入 1.45 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1.05 g 均苯三甲酸和 2 mL 三乙胺, 再将烧杯放置在磁力搅拌器上搅拌 15 min, 然后将溶液转移到 Teflon-lined 反应釜中, 密封放置在 190 °C 的电热鼓风干燥箱中 24 h。将反应后所得离心 ($6\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 2 min 获取沉淀物, 用乙醇和去离子水各反复冲洗 3 次, 再 60 °C 真空烘干备用。

2) Co-MOF 降解盐酸土霉素的实验。量取 20 mg·L 的盐酸土霉素于反应器中, 加入一定量的 Co-MOF 和 PS, 在恒温振荡箱中反应 5 min, 特定时间取样, 并用紫外分光光度计在 353 nm 波长处测定吸光度, 根据标准曲线计算盐酸土霉素反应后的浓度。实验结束后收集定量的上清液, 加入适量硝酸酸化至 $\text{pH} \leq 2$, 然后用火焰原子吸收分光光度计测定其中的钴含量。盐酸土霉素的降解率按照式 (1) 进行计算。

$$\eta = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为盐酸土霉素的降解率; C_0 和 C_e 分别为盐酸土霉素溶液初始浓度和平衡时的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 Co-MOF 表征

1) 扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM)。通过 SEM、TEM 和 EDS 对制备的 Co-MOF 的形貌特征、粒径以及组成成分进行分析, 结果见图 1。如图 1(a) 和图 1(b) 的 SEM 表征所示, Co-MOF 是由棒状晶体组成, 每个棒状晶体的长度大约几百微米, 宽约为 30~100 μm , 这与 YAGHI 等^[19]的报道结果相似。如图 2 所示, Co-MOF 含有 C、O 和 Co 元素, 其中, Co 元

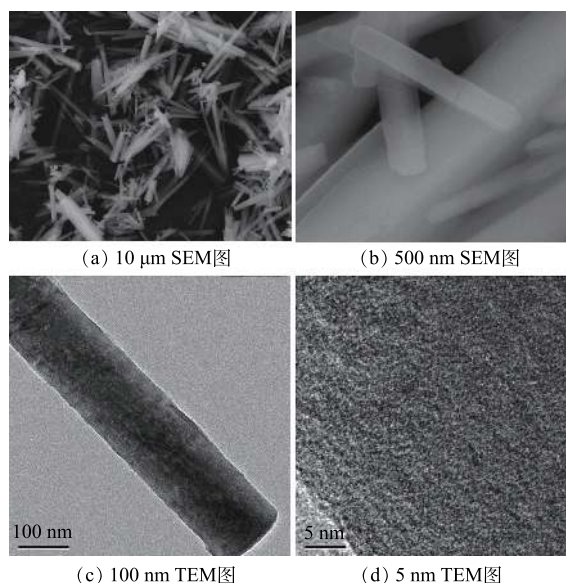


图 1 Co-MOF 的 SEM 和 TEM 图

Fig. 1 SEM and TEM images of Co-MOF

素的相对峰面积占比较大,这表明Co在Co-MOF结构中的重要性。如图1(c)和图1(d)的TEM表征所示,可见Co-MOF是由棒状晶体组成,并且每个棒状晶体表面平滑、多孔隙,这与PATTERSON等^[20]的研究结果类似。

2)X射线衍射(XRD)。通过XRD对制备的Co-MOF结构进行分析。如图3所示,在17.5°附近有明显的衍射峰,此峰对应 $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的晶面(014),故这表明 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和均苯三甲酸发生完美融合,这与以往报道^[21-22]中的Co-MOF的XRD图谱相似。

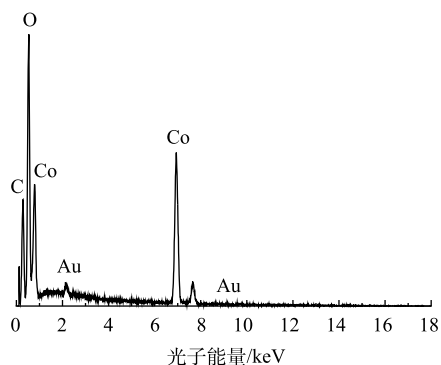


图2 Co-MOF的EDS分析
Fig. 2 EDS analysis of Co-MOF

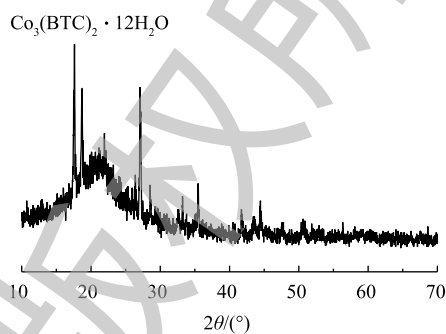


图3 Co-MOF的XRD图谱
Fig. 3 XRD spectra of Co-MOF

2.2 不同体系对盐酸土霉素的降解效果

图4为不同催化剂反应体系下盐酸土霉素的降解效果对比。由图4可见,在第1组(未遮光)和第2组(遮光)中,单独的Co-MOF添加对盐酸土霉素的降解率分别为25.8%和3.9%,这是Co-MOF自身的光催化特性导致,如孙登荣等^[23]研究MOFs材料的光催化性能时发现,MOFs具有光催化性能。在第3组实验中,单独的PS添加对盐酸土霉素的降解率为21.5%,这是由于PS的热活化反应导致。杨世迎等^[24]开展的活化过硫酸盐高级氧化技术的研究结果表明,在热、光、过渡金属等外在条件的催化下,过硫酸盐均能通过吸收能量来使内部构造发生变化。在第4组实验中,Co-MOF/PS对盐酸土霉素的降解率为95.4%。这样的结果与预期一样,表明Co-MOF具有高效活化PS的性能。

2.3 影响Co-MOF降解盐酸土霉素的因素

1) pH对盐酸土霉素降解的影响。图5为不同pH对盐酸土霉素降解的影响。如图5所示,盐酸土霉素在pH=2.0~11.0时均有不同程度的降解,其中,当pH=5.0时,对盐酸土霉素的降解率最高为97.1%。当pH=2.0、3.0、9.0和11.0时,对盐酸土霉素的降解率分别为

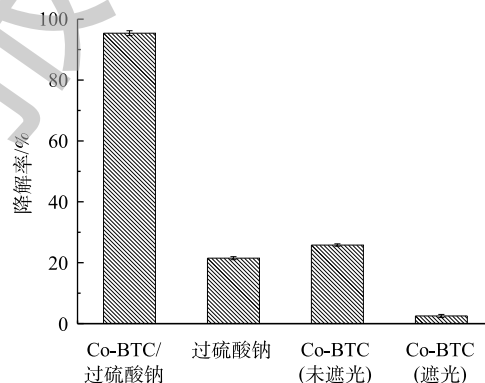


图4 不同体系对降解盐酸土霉素的影响

Fig. 4 Effects of different systems on degradation of oxytetracycline hydrochloride

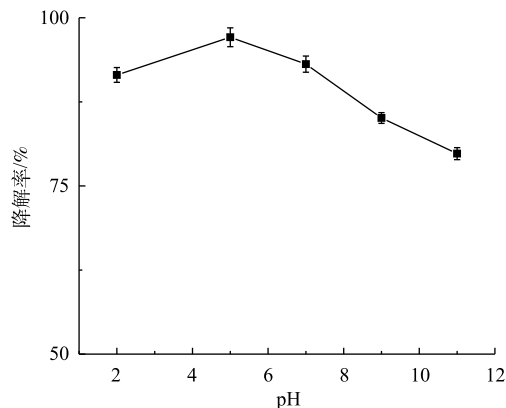


图5 不同pH对降解盐酸土霉素的影响

Fig. 5 Effect of different pH on degradation of oxytetracycline hydrochloride

91.5%、93.1%、85.3% 和 79.8%，这与预估一致，一方面是由于 SO_4^- 和 $\cdot\text{OH}$ 在 $\text{pH} \leq 3$ 时与 H^+ 发生反应引起的(式(2)和式(3))，导致 SO_4^- 和 $\cdot\text{OH}$ 被清除；另一方面是由于 SO_4^- 与 OH^- 和水发生反应引起的(式(4)和式(5))，导致 SO_4^- 被转化为 $\cdot\text{OH}$ 。



2) PS投加量对盐酸土霉素降解的影响。由图6可知，当PS添加量为从50 mg增加到100 mg时，对盐酸土霉素的降解率从78.9%上升到95.8%，这表明盐酸土霉素的降解率随着PS投加量的增加而变大。而PS投加量达到150 mg时，对盐酸土霉素的降解率下降，原因是由于过多的PS会使 SO_4^- 量超过临界值，使 SO_4^- 被PS捕获清除^[25]。根据图6中拟合曲线结果，Co-MOF活化PS降解盐酸土霉素的动力学曲线符合准二级动力学模型，50 mg和100 mg PS添加量对应的拟合曲线中 R^2 分别为0.9926和0.9956，而150 mg PS添加量的拟合曲线中的 R^2 最低为0.9893，由于100 mg PS添加量的拟合曲线中 R^2 高于50 mg添加量，所以确认本研究最佳PS投加量为100 mg。

3) Co-MOF投加量对盐酸土霉素降解的影响。由图7可知，5 mg Co-MOF添加量对盐酸土霉素的降解率为77.6%，10 mg Co-MOF添加量对盐酸土霉素的降解率为95.1%，而15 mg Co-MOF添加量对盐酸土霉素的降解率为87.2%，这表明随着Co-MOF投加量的增加，盐酸土霉素去除率呈现先增后减的趋势。造成这种情况的原因是：一方面是由于过多的 SO_4^- 会产生自我清除反应；另一方面由于过多的Co-MOF会增加溶液内的浊度。根据图7中拟合曲线结果，Co-MOF活化PS降解盐酸土霉素的动力学曲线符合准二级动力学模型，其中5 mg Co-MOF添加量的曲线拟合度 R^2 最小为0.9896，而10 mg和15 mg Co-MOF添加量的曲线拟合度 R^2 分别为0.9937和0.9920，由于10 mg Co-MOF添加量的拟合曲线中的 R^2 最高，所以确定本研究最佳Co-MOF投加量为10 mg。

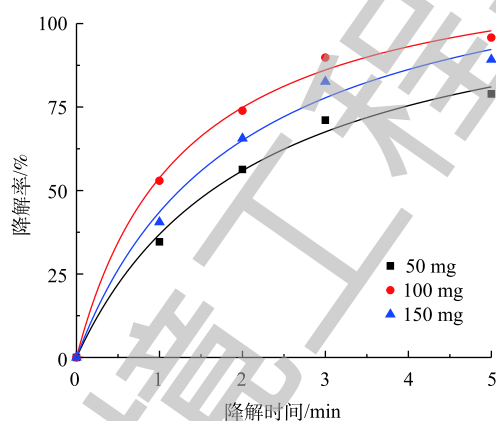


图6 PS投加量对降解盐酸土霉素的影响及二级动力学曲线

Fig. 6 Effect of PS dosage on degradation of oxytetracycline hydrochloride and second-order kinetic curve

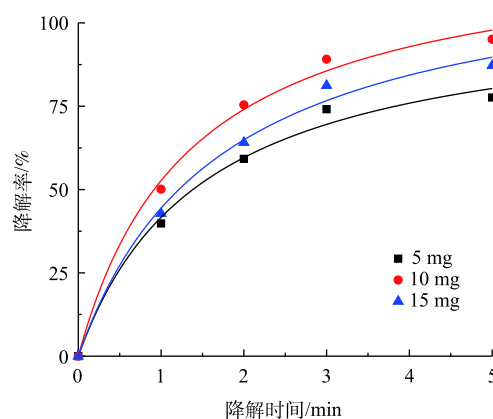


图7 Co-MOF投加量对降解盐酸土霉素的影响及二级动力学曲线

Fig. 7 Effect of Co-MOF dosage on degradation of oxytetracycline hydrochloride and second-order kinetic curve

4) 温度对盐酸土霉素降解的影响。图8为不同反应温度对盐酸土霉素降解的影响。如图8所示，在25℃时，对盐酸土霉素的降解率有82.1%；在30℃时，对盐酸土霉素的降解率上升到92.3%；而当45℃时，对盐酸土霉素的降解率高达95.6%。这表明随着反应温度的升高，对盐酸土霉素的降解率也随之增大。在Co-MOF/PS体系中， SO_4^- 的生成不仅被Co-MOF的活化性能影响，还

被温度影响。随着温度的增加,加快体系中PS的热活化行为,加速电子转移,使PS的O—O键更易于断裂,SO₄⁻的生成更多更快,从而提高对盐酸土霉素的降解率。以往的报道^[26-27]也证实这点,如刘红梅等^[28]开展的热活化过硫酸盐降解土壤和地下水中污染物的研究发现,当温度过低时并不能对过硫酸盐进行有效的活化并生成SO₄⁻,反而在升温过程中SO₄⁻的生成速率会加快,进而促进盐酸土霉素的降解;但当温度过高时也会受到抑制影响,原因是由于自由基被高温清除。龙安华等^[29]关于活化过硫酸盐降解水污染的研究结果也表明,在热活化过硫酸盐的过程中,随着温度的变化,pH、离子强度及有机质耗氧等也会产生相应的改变,所以温度会影响到污染物的降解率。根据图8的结果可见,Co-MOF活化PS降解盐酸土霉素的动力学曲线符合准二级动力学模型,其中30℃的曲线拟合度R²最高为0.9910,故确定30℃为本次研究的最佳反应温度。

2.4 重复利用 Co-MOF 对盐酸土霉素降解率的影响

催化剂的稳定性是检验催化剂性能的重要指标,图9为Co-MOF重复利用对降解盐酸土霉素的影响。如图9所示,Co-MOF第4次运行后,对盐酸土霉素的降解率下降为82.1%,这表明Co-MOF具备较高的稳定性。其中,导致盐酸土霉素降解率降低的原因是:一方面由于Co-MOF活化PS降解盐酸土霉素时,长时间浸泡导致Co(II)的活性位点损失;另一方面是由于Co²⁺随着多次循环出现微量损失(式(6))。第4次运行结束后收集定量的上清液,经检测显示钴含量为1×10⁻⁴ mg·L⁻¹,而国标(GB 25467-2010)中的钴排放标准为总钴含量≤1 mg·L⁻¹,故本次研究中Co-MOF的使用不会对环境造成二次污染。



2.5 反应机理

1) Co-MOF降解盐酸土霉素反应前后的XPS表征。通过XPS对Co-MOF降解盐酸土霉素反应前后的组分变化进行分析。图10为Co-MOF反应前后的XPS图谱。如图10(a)所示,Co-MOF材料的宽扫描光电谱呈现Co2p、O1s和C1s3个光谱图。在Co2p核心级XPS光谱中(图10(b)),反应前的Co2p_{1/2}和Co2p_{3/2}的结合能对应781.4 eV和800.4 eV;在786.2 eV的峰值是由辅峰造成的,由Co的sp³杂化所形成。有研究^[30]表明,在低结合能一侧的781.4 eV若是归属于Co(II),就表明Co在材料中的主要存在状态是Co(II)氧化态,其在pH=2时没明显变化,而在pH=11时Co2p_{1/2}对应的强度明显增强,这表明Co-MOF在酸性条件下更稳定。由图10(a)可知,在pH=11时反应后的

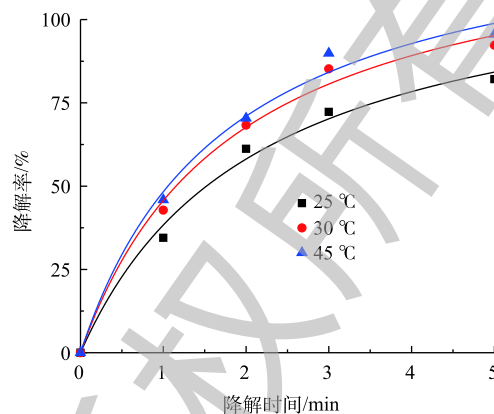


图8 不同温度对盐酸土霉素的去除影响及二级动力学曲线

Fig. 8 Effects of different temperatures on the removal of oxytetracycline hydrochloride and second-order kinetic curves

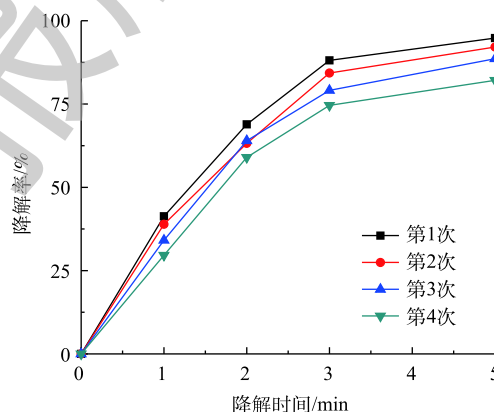


图9 重复利用 Co-MOF 对降解盐酸土霉素的影响

Fig. 9 Effect of recycled Co-MOF on degradation of oxytetracycline hydrochloride

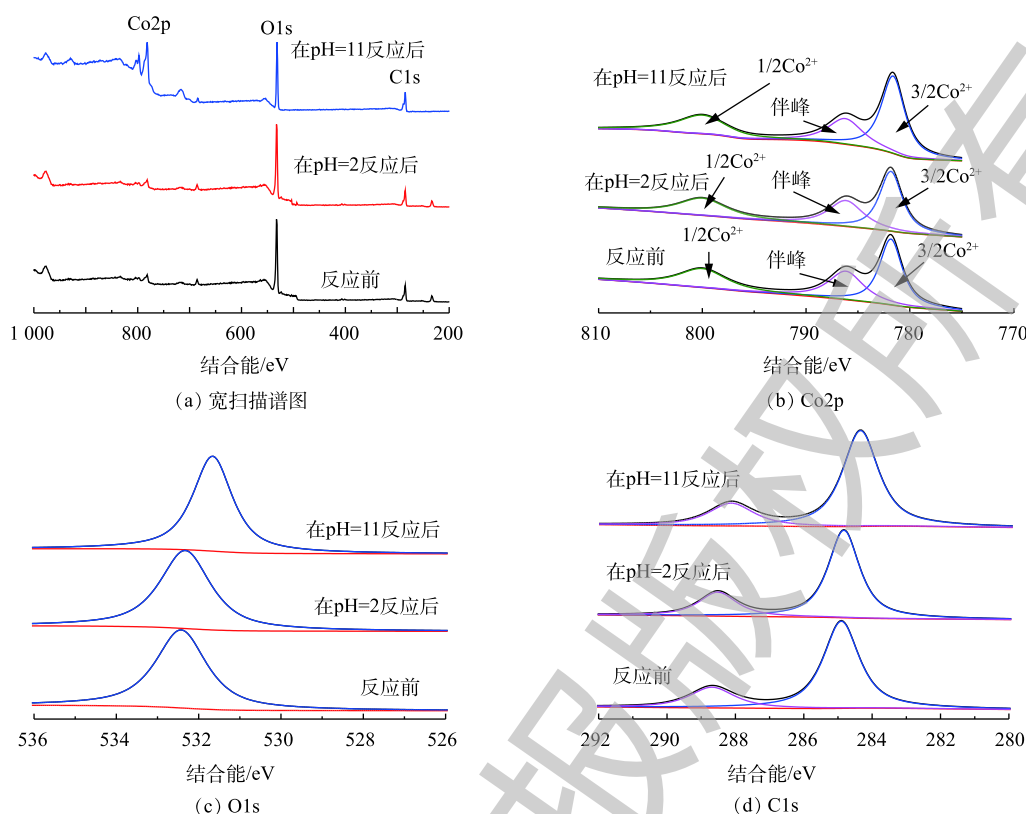
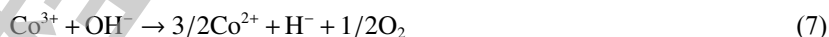


图 10 反应前后 Co-MOF 的 XPS 图谱

Fig. 10 XPS spectra of Co-MOF before and after reaction

Co2p 的峰值有所升高，这是由于碱性条件下 Co^{3+} 被还原为 Co^{2+} 所致 (式 (7))。图 10(c) 显示的是 O1s 的光谱，反应前和当体系的 pH=2 反应后的结合能峰均为 532.4 eV，表明 CO-MOF 中的羧基没有受到损坏，结合 C1s 的 XPS 光谱中 (图 10(d)) 的数据，其结合能没有发生明显的变化。综上所述，Co-MOF 具有良好的稳定性。



2) Co-MOF 降解盐酸土霉素反应前后的 XRD 表征。如图 11 所示，在 Co-MOF 降解盐酸土霉素反应完成后，XRD 图谱中 $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 对应的峰强度降低，这表明 Co-MOF 材料在降解盐酸土霉素的过程中有损失。

3) 自由基淬灭剂对 Co-MOF 降解盐酸土霉素的影响。为了确定 Co-MOF 活化 PS 所产生的自由基种类，采用自由基捕获实验以验证活化体系中可能存在的自由基。众所周知，抗坏血酸和乙醇均为 $\cdot\text{OH}$ 和 SO_4^- 的淬灭剂，而叔丁醇仅为 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂。如图 12 所示，加入叔丁醇的实验组中，盐酸土霉素的降解率与无添加组相比有微弱下降，而加入抗坏血酸和乙醇的实验组中，盐酸土霉素的降解率无添加组相比大幅度下降，这表明在对盐酸土霉素降解的实验过程中同时涉及到 SO_4^- 和 $\cdot\text{OH}$ ，且 SO_4^- 是起

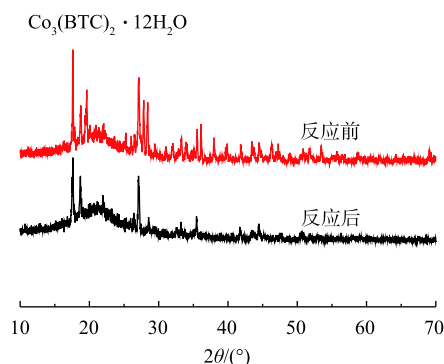


图 11 Co-MOF 反应前后的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD spectra of Co-MOF before and after reaction

主导作用的。在 pH=2 的条件下, 加入抗坏血酸、乙醇和叔丁醇后, 相比较空白条件, 盐酸土霉素的降解率反而得到提升, 加入叔丁醇的实验组对盐酸土霉素的降解率的提升效果微弱, 这表明·OH 在酸性条件下更易于生成, 如陈震等^[31]研究溶液 pH 对·OH 的影响时发现, 酸性环境更易于·OH 的生成。当 pH=11 时, 在加入淬灭剂后, 发现对于盐酸土霉素降解效果的抑制明显高于空白条件下, 原因是由于碱性环境有利于·OH 的去除。

3 结论

1) SEM、TEM 和 XRD 的表征结果表明, 采用水热法成功制备出 Co-MOF。该催化剂具有较好的降解性能, 在 Co-MOF 浓度为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PS 浓度为 $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 5 min 后 Co-MOF/PS 对盐酸土霉素的降解率达到 95.4%。

2) Co-MOF 投加量、PS 投加量和温度对 Co-MOF 降解盐酸土霉素有较大的影响, pH 对降解盐酸土霉素的影响不大。其中, 当 pH=5、温度 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、Co-MOF 浓度为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PS 浓度为 $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Co-MOF/PS 对盐酸土霉素的降解率可达到最高。

3) 重复利用 Co-MOF 降解盐酸土霉素结果表明, Co-MOF 具有可重复利用性能。Co-MOF 反应前后的 XRD 和 XPS 数据表明, Co-MOF 具有良好的稳定性。自由基捕获结果表明, 在该降解反应过程中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和·OH 对盐酸土霉素的降解均有贡献, 其中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的贡献最大。

参考文献

- [1] 李兆新, 董晓, 孙晓杰, 等. 渔业养殖环境中抗生素残留检测与控制技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(7): 2678-2686.
- [2] 殷强, 付峥嵘. 我国水环境中抗生素污染的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(31): 50-51.
- [3] 陈桂秀, 吴银宝. 兽药土霉素的环境行为研究进展[J]. 动物医学进展, 2011, 32(5): 102-107.
- [4] 侯存东. 芬顿氧化处理苯并咪唑类合成废水实验研究[J]. 中国资源综合利用, 2017, 35(2): 11-14.
- [5] 欧晓霞, 张凤杰, 王崇, 等. 芬顿氧化法处理水中酸性品红的研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(7): 1453-1456.
- [6] 梁钊, 李子富, 周晓琴, 等. 氮掺杂二氧化钛光催化氧化降解污水中四环素[J]. 环境工程, 2019, 37(3): 92-97.
- [7] 张坤, 肖书虎, 宋铁红, 等. TiO_2 纳米管电极光电催化降解四环素[J]. 环境化学, 2016, 35(7): 1438-1444.
- [8] 朱辉, 孙文全, 孙永军, 等. 复合负载型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Bi-(Sn/Sb)}$ 粒子电极电催化降解四环素废水[J]. 环境工程, 2019, 37(1): 67-72.
- [9] 黄智辉, 纪志永, 陈希, 等. 过硫酸盐高级氧化降解水体中有机污染物研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(5): 2461-2470.

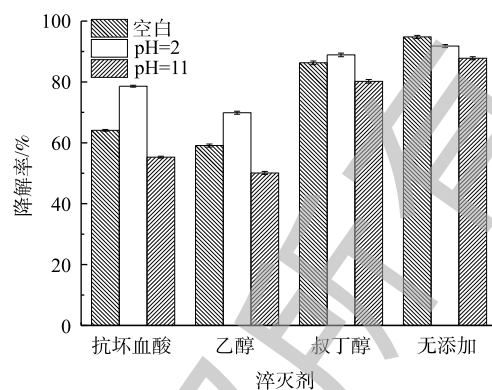


图 12 自由基淬灭剂在不同 pH 下对降解盐酸土霉素的影响

Fig. 12 Effect of free radical quencher on the degradation of oxytetracycline hydrochloride at different pHs

- [10] 李国亭, 宋海燕, 刘秉涛. 光催化过程中羟基自由基的产生与效能[J]. 环境工程学报, 2012, 6(10): 3388-3392.
- [11] RICHARD J, WATT S, AMY L, et al. Hydroxyl radical and non-hydroxyl radical pathways for trichloroethylene and perchloroethylene degradation in catalyzed H_2O_2 propagation systems[J]. Water Research, 2019, 159(4): 46-54.
- [12] 陈晓阳, 陈景文, 杨萍, 等. 均相Co/PMS系统降解吡虫啉的影响因素及降解途径研究[J]. 环境科学, 2007, 28(12): 2816-2820.
- [13] 高焕方, 龙飞, 曹园城, 等. 新型过硫酸盐活化技术降解有机污染物的研究进展[J]. 环境工程学报, 2015, 9(12): 5659-5664.
- [14] 张羽, 高春阳, 陈昌照, 等. 零价铁活化过硫酸钠体系降解污染土壤中的多环芳烃[J]. 环境工程学报, 2019, 13(4): 955-962.
- [15] PENG Y, ZHANG Y, HUANG H, et al. Flexibility induced high-performance MOF-based adsorbent for nitroimidazole antibiotics capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 333(2): 678-685.
- [16] ZHANG Y, RUAN Q, PENG Y, et al. Synthesis of hierarchical-pore metal-organic framework on liter scale for large organic pollutants capture in wastewater[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 525(9): 39-47.
- [17] MON M, BRUNO R, FERRANDO-SORIA J, et al. Metal-organic framework technologies for water remediation: Towards a sustainable ecosystem[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(12): 4912-4947.
- [18] 胡龙兴, 邓桂花, 陆文聪, 等. Mn_3O_4 /金属有机骨架材料活化过一硫酸盐降解水中难降解有机污染物罗丹明B[J]. 催化学报, 2017, 38(8): 1360-1372.
- [19] YAGHI O M, LI H, GROU T L. Construction of porous solids from hydrogen-bonded metal complexes of 1, 3, 5-benzenetricarboxylic acid[J]. Journal of the American Chemical Society, 1996, 118(38): 9096-9101.
- [20] PATTERSON J P, ABELLAN P, DENNY M J, et al. In-situ liquid transmission electron microscopy (TEM) for the analysis of metal organic frameworks (MOFs)[J]. Microscopy & Microanalysis, 2014, 20(3): 1614-1615.
- [21] MATSUO A, KOBAYASHI T C, SUZUKI M, et al. Magnetism of a one-dimensional array of oxygen in a micro-porous metal-organic solid[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2004, 272-276(5): 643-645.
- [22] YAGHI O M, LI H, DAVIS C, et al. Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids[J]. Accounts of Chemical Research, 1998, 31(8): 474-484.
- [23] 孙登荣, 李朝晖. 金属有机框架材料(MOFs)在光催化有机合成中的应用[J]. 中国材料进展, 2017, 36(10): 756-764.
- [24] 杨世迎, 陈友媛, 胥慧真, 等. 过硫酸盐活化高级氧化新技术[J]. 化学进展, 2008, 20(9): 1433-1438.
- [25] SHARMA S, SINGHAL S, KUMAR V, et al. Assortment of magnetic nanospinels for activation of distinct inorganic oxidants in photo-Fenton's process[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 402(6): 53-63.
- [26] FRONTISTIS Z, ANTONOPOULOU M, KONSTANTINOI I, et al. Degradation of ethyl paraben by heat-activated persulfate

- oxidation: Statistical evaluation of operating factors and transformation pathways[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(2): 1073-1084.
- [27] 肖鹏飞, 姜思佳. 活化过硫酸盐氧化法修复有机污染土壤的研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(12): 4862-4873.
- [28] 刘红梅, 褚华强, 陈家斌, 等. 过硫酸盐在地下水和土壤修复中的应用[J]. 现代化工, 2015, 35(4): 42-46.
- [29] 龙安华, 雷洋, 张晖. 活化过硫酸盐原位化学氧化修复有机污染土壤和地下水[J]. 化学进展, 2014, 26(5): 898-908.
- [30] LV H, ZHAO H, CAO T, et al. Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater by heterogeneous Fenton process with iron-based metal-organic framework[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 400(5): 81-89.
- [31] 陈震, 陈晓, 郑曦, 等. 溶液pH及电流浓度对电化学法生成羟基自由基降解机制的影响[J]. *环境科学研究*, 2002, 15(3): 42-44.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Cobalt metal-organic framework activated sodium persulfate for the oxytetracycline hydrochloride degradation in wastewater

YU Haibin, HU Wenyong*, LIU Jingyi, YANG Zhe, SHEN Liangchen

College of Biological Resources and Environmental Science, Jishou University, Jishou 416000, China

*Corresponding author, E-mail: 354579235@qq.com

Abstract The newly prepared cobalt metal-organic framework (Co-MOF) and sodium persulfate (PS) were taken as catalyst and oxidant, respectively, and oxytetracycline hydrochloride in wastewater was degraded by Co-MOF activated PS, the effects of Co-MOF concentration, PS concentration, pH and temperature on the degradation were investigated. The results of SEM, TEM, XRD and XPS proved that Co-MOF was successfully synthesized. The degradation experiment results show that the degradation performance of Co-MOF/PS was greatly higher than Co-MOF and PS alone. At pH=5, 30 °C, Co-MOF dosage of 200 mg·L⁻¹ and PS dosage of 2 000 mg·L⁻¹, the degradation rate of 20 mg·L⁻¹ oxytetracycline hydrochloride reached 97.1% after 5 min. In the repeated use experiment of the catalyst, the degradation rate of oxytetracycline hydrochloride in the 4th run of Co-MOF decreased from 97.1% (in the 1st run) to 82.1%, which shows that the Co-MOF material could be reused to degrade oxytetracycline hydrochloride. The XRD and XPS data before and after the oxytetracycline hydrochloride degradation reaction with Co-MOF showed its good stability. This study can provide a reference for the development of new and high efficient degradation systems and their application in the field of water pollution.

Keywords oxytetracycline hydrochloride; cobalt metal-organic framework; degradation