朱荣荣,徐纪晓,阮薇薇,等.$CoFe_2O_4$ 催化陶瓷膜活化过一硫酸盐去除水中典型抗生素 [J]. 中国环境科学, 2025,45(10):5448-5458.
Zhu R R, Xu J X, Ruan W W, et al. Peroxymonosulfate activation on cobalt ferrite impregnated ceramic membrane for removal of typical antibiotics from water [J]. China Environmental Science, 2025,45(10):5448-5458.

$CoFe_2O_4$ 催化陶瓷膜活化过一硫酸盐去除水中典型抗生素

朱荣荣[1],徐纪晓[1],阮薇薇[2],陈儒雅[1*],夏伊静[1],冯华军[3] 丁养城[3**] (1.浙江工商大学环境科学与工程学院,浙江 杭州 310018；2.余姚市浙东给排水设备有限公司,浙江 余姚 315400；3.浙江农林大学环境与资源学院、碳中和学院,浙江 杭州 311300)

摘要：为实现高效过滤并强化水中抗生素降解,采用浸渍烧结法制备了一种 $CoFe_2O_4$ 修饰的平板陶瓷膜,并在死端过滤模式下对该陶瓷膜活化过一硫酸盐(PMS)去除氟苯尼考(FLO)等抗生素的性能进行了研究.结果表明,在 pH 值为 6,PMS 投加量为 0.5mmol/L 时,30min 内该体系对 10mg/L 的 FLO 的去除率高达 88%.此外,该体系对 Cl^-、NO_3^-、HCO_3^-和腐殖酸等共存物质表现出良好的抗干扰能力.利用 $CoFe_2O_4$ 陶瓷膜/PMS 体系循环降解 FLO 7 次后,该体系对 FLO 的去除率仍高达 84%.机理研究表明,$HO^{\bullet}$、$SO_4^{\bullet-}$、$O_2^{\bullet-}$和 $^1O_2$ 是催化降解过程中的主要活性物种.对实际养殖废水的处理结果显示,该体系对 COD 和浊度的去除率分别为 65.4%和 99.3%,同时对废水中 8 种典型抗生素的去除率均达到 80%以上,展现出巨大的应用潜力.

关键词：抗生素降解；催化陶瓷膜；过一硫酸盐；$CoFe_2O_4$
中图分类号：X703 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)10-5448-11

Peroxymonosulfate activation on cobalt ferrite impregnated ceramic membrane for removal of typical antibiotics from water.

ZHU Rong-rong[1],XU Ji-xiao[1], RUAN Wei-wei[2], CHEN Ru-ya[1*], XIA Yi-jing[1], FENG Hua-jun[3], DING Yang-cheng[3**] (1.School of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China；2.Yuyao Zhedong Water Supply and Drainage Equipment Company Limited, Yuyao 315400, China；3.College of Environment and Resources, College of Carbon Neutral, Zhejiang Agriculture and Forestry University, Hangzhou 311300, China). *China Environmental Science*, 2025,45(10)：5448~5458

Abstract：To achieve efficient filtration and enhance the degradation of antibiotics in water, a $CoFe_2O_4$-modified flat-sheet ceramic membrane was prepared using the impregnation-sintering method. The performance of this ceramic membrane activated by peroxymonosulfate (PMS) for the removal of florfenicol (FLO) and other antibiotics was investigated under dead-end filtration mode. The results indicated that at a pH value of 6 and a PMS dosage of 0.5mmol/L, the removal efficiency of FLO (10mg/L) was achieved at 88% within 30minutes. Furthermore, the system exhibited excellent resistance to interference from coexisting species such as Cl^-, NO_3^-, HCO_3^- and humic acid. After 7 cycles of FLO degradation using the $CoFe_2O_4$ ceramic membrane/PMS system, the removal rate of FLO remained high at 84%. Mechanistic studies revealed that $HO^{\bullet}$, $SO_4^{\bullet-}$, $O_2^{\bullet-}$, $^1O_2$ were identified as the primary reactive species responsible for the catalytic degradation. Treatment results of actual aquaculture wastewater showed that the removal efficiencies for COD and turbidity were 65.4% and 99.3%, respectively. Simultaneously, the removal rates for eight typical antibiotics present in the wastewater exceeded 80%, highlighting its significant potential for practical application.

Key words：antibiotic degradation；catalytic ceramic membrane；peroxymonosulfate；$CoFe_2O_4$

抗生素作为难降解污染物,不仅具有生物毒性,其抑菌和杀菌作用还会对生物施加选择压力,干扰生物正常生命代谢活动,并增加抗生素耐药基因的演化与传播风险[1].在日常消费中产生的抗生素废水最终被集中到污水处理厂,生物处理是其主要处理单元.然而,由于高生物量浓度和多种微生物类型,污水处理厂中的污泥系统被认为是耐药基因传播的热点[2].因此,亟需更高效安全的抗生素废水处理技术.近年来,陶瓷膜凭借优异的热/化学稳定性、机械强度和耐污染性等优势,在水处理中展现出巨大发展潜力[3].然而,传统微滤陶瓷膜由于难以有效截留小分子污染物,导致出水存在潜在环境风险[4].此外,膜在处理复杂污染物时易发生污染,导致运营成本增加[5].为提高膜过滤效率并有效去除抗生素,可将 MF 陶瓷膜与高级氧化技术(AOPs)耦合,构建具有催化-过滤双功能的催化膜[6-7].在催化膜体系中,

收稿日期：2025-02-24
基金项目：浙江省“领雁”研发攻关计划资助(2023C03149)
* 责任作者, 讲师, chenruya2021@163.com; ** 副教授, dingyangcheng89@126.com

抗生素在膜表面和膜孔中被催化层产生的活性物种降解,避免它们直接通过膜层.同时,膜内产生的活性物种还可减小污染物分子量,从而减轻膜污染[8-9].

在众多 AOPs 中,过一硫酸盐(PMS)活化因稳定性高、成本低及能产生高活性物种而备受关注[10].PMS 可通过光、热和过渡金属催化等多种方式活化,其中过渡金属催化因操作简单且无需额外能量输入而被认为是最具经济性的活化方式[11].然而,金属离子浸出、催化剂回收和团聚等问题限制了 PMS 异相催化的实际应用[12],而将 MF 陶瓷膜与 PMS-AOPs 结合后,可使纳米催化剂均匀分散在膜内,有效避免催化剂团聚、回收困难及传质受限等问题,同时提升过滤和降解效率.研究表明,钴基催化剂是最有效的 PMS 金属基催化剂,但钴离子浸出引起的二次污染仍是一种潜在环境危害[13].铁离子作为环境友好型金属,与钴结合形成的钴铁尖晶石氧化物($CoFe_2O_4$)不仅能够保持高效的 PMS 活化性能,还能提高催化过程中 Co、Fe 离子的稳定性[14].

本文旨在开发一种新型催化陶瓷膜/PMS 体系,该体系不仅能赋予微滤陶瓷膜截留并矿化去除抗生素污染物的能力,还可通过将催化剂稳定固载于膜上,解决悬浮式催化剂易团聚、难回收的问题.为此,我们制备了 $CoFe_2O_4$ 微滤陶瓷膜(CFCM),系统研究了 CFCM/PMS 体系去除抗生素的效果和机理,并评估了该体系的稳定性、普适性及其在实际水体中的应用潜力.

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

六水合硝酸钴($Co(NO_3)_4{\cdot}6H_2O$)、九水合硝酸铁($Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$)、过氧单硫酸钾($2KHSO_5{\cdot}KHSO_4{\cdot}K_2SO_4$)、甲醇、叔丁醇、氟苯尼考(FLO)、恩诺沙星(ENR)、四环素(TC)和磺胺甲噁唑(SMX)均购自上海麦克林生化科技有限公司.腐殖酸(HA)、糠醇和氮氧自由基哌啶醇购自上海阿拉丁生化科技有限公司.陶瓷膜直径 4cm,厚度 3mm,有效过滤面积约 12.57cm^2.

1.2　制备 $CoFe_2O_4$ 催化陶瓷膜

将洁净陶瓷膜浸入六水硝酸钴、九水硝酸铁、尿素混合溶液中,确保溶液充分渗透后,将膜孔中多余溶液去除,干燥后,将膜放入管式炉,以 2℃/min 的升温速率加热至 300℃,保温 2h,并通入大量空气,冷却后从炉中取出使用.

1.3　催化陶瓷膜表征

膜表面微观结构采用场发射扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Sigma 300)观察;晶体结构通过 X 射线衍射仪(XRD, Panalytical X'Pert'3Powder)表征;元素组成和化学价态使用 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific K−Alpha)分析;水接触角用接触角测试仪(Dataphysics OCA20)测量;表面粗糙度用原子力显微镜(AFM,Dimension Icon,Bruker)观察;孔径分布情况用高性能自动压汞仪(Micromeritics Autopore V 9620)分析,膜表面电荷用固体表面 Zeta 电位分析仪(Anton Paar surpass3)测量.

1.4　抗生素浓度及 COD 检测方法

FLO、ENR、SMX 浓度用高效液相色谱仪检测.TC 浓度用紫外分光光度计(752,上海菁华)测定,测定波长 360nm.COD 根据 T/ZJATA 0001−2020 标准,用 HACH DRB200 消解仪和 DR100 光度计测定.

1.5　膜催化分离性能测试

反应器包含磁力搅拌器、蠕动泵、膜组件、天平及通量监测器(图 1).实验前先将陶瓷膜置于膜组件中,随后连接蠕动泵,采用死端过滤法不断将进料液泵入膜组件进行反应.进水包含磷酸盐缓冲溶液、10mg/L 抗生素污染物和 0.5mmol/L PMS,pH 值为 6,并保持膜通量恒定(40LMH).用烧杯收集膜组件下端滤出液,并利用电子天平实时监测膜通量.同时,按一定时间间隔取样,并用高效液相色谱仪测量样品浓度.

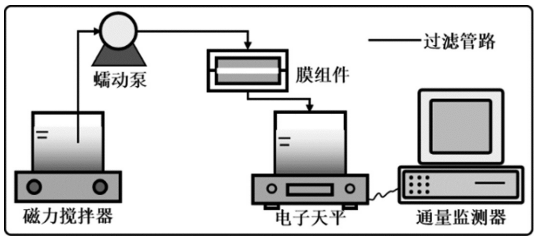


图 1　反应装置示意

Fig.1　Schematic of the Reaction Setup

1.6　实际鲈鱼养殖废水处理方法

以浙江嘉兴某鲈鱼养殖废水为处理对象,采集水样后,将其倒入烧杯,加入 0.5mmol/L PMS,不调节 pH 值,搅拌均匀后直接泵入陶瓷膜反应器进行反应.除水质条件不同外,其余反应条件与过滤 FLO 过程一致,并用液质联用色谱仪检测出水中抗生素浓度.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 2(a)(b)显示,陶瓷膜负载 $CoFe_2O_4$ 纳米催化剂后,由白色变为米白色,表明金属氧化物纳米颗粒已负载于陶瓷膜表面.图 2(e)显示,$CoFe_2O_4$ 覆盖深度约 1mm,说明 $CoFe_2O_4$ 纳米颗粒均匀分散于陶瓷膜表面和孔内.如图 2(c)所示,原陶瓷膜表面由大小不同且光滑的类鹅卵石块状物质构成,放大后,可见该物质表面光滑细腻且棱角分明.负载 $CoFe_2O_4$ 催化剂 2 次后,CFCM 表面均匀覆盖了一层膜状物质,放大观察发现该膜状物质由许多细小颗粒构成,且均匀附着于陶瓷膜表面(图 2(d)),与裸露的原膜形成鲜明对比.图 2(f)显示,Co、Fe、O 元素均匀分布于陶瓷膜表面和孔内,说明催化剂分布均匀,这使得 CFCM 具有更好的催化活性.

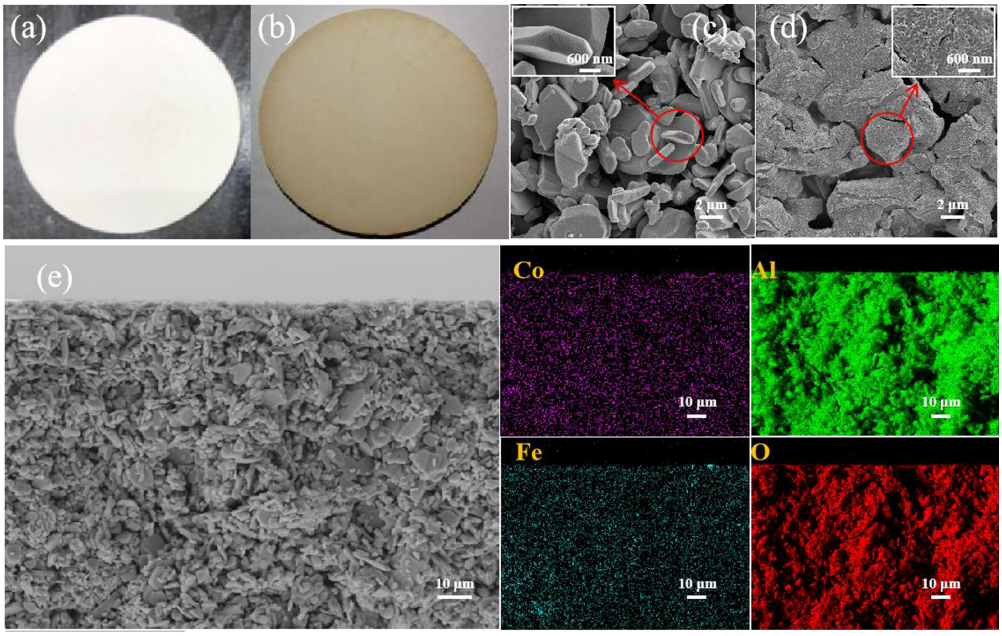


图 2 CM、CFCM 的表面形貌和扫描电镜图

Fig.2 Surface morphology and SEM images of CM and CFCM

(a)CM 表面;(b)CFCM 表面;(c) CM 表面;(d)CFCM 表面;(ef)CFCM 横截面

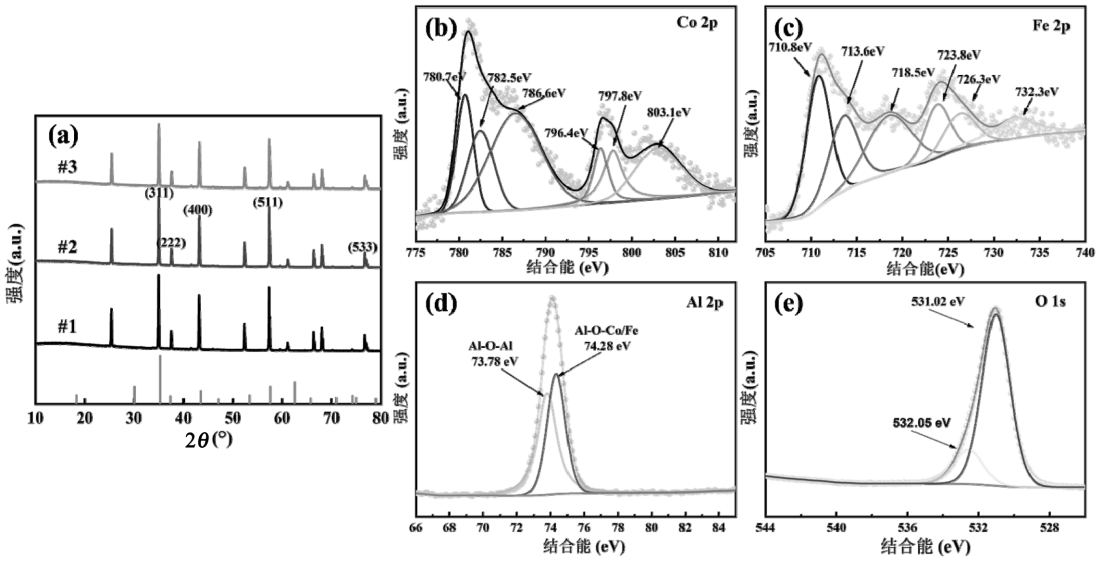


图 3 CFCM 的 XRD 和 XPS 谱图

Fig.3 XRD and XPS spectra of CFCM

(a)负载不同催化剂次数的 CFCM XRD 图;(b)C2p 谱;(c)Fe2p 谱;(d)Al2p 谱;(e)O1s 谱

负载不同催化剂次数(1~3 次)的 CFCM 的 XRD 图(图 3(a))均显示出典型的尖晶石铁氧体结构,其在 35.28°、37.38°、43.47°、57.20°、74.23°处的衍射峰别对应 $CoFe_2O_4$ 尖晶石结构中的(311)、(222)、(400)、(511)、(533)晶面(JCPDS 22−1086)[15],表明 $CoFe_2O_4$ 纳米催化剂成功负载于陶瓷膜基底,且对 CFCM 进行多次浸渍和烧结不会影响催化剂晶体结构.

负载 2 次催化剂的 CFCM 的 XPS 分析结果进一步证实了 Co、Fe、Al、O 元素的存在.图 3(b)中 780.7eV (Co $2p_{3/2}$)和 796.4eV (Co $2p_{1/2}$)的峰证明了 Co^{3+}的存在,而 782.5eV (Co $2p_{3/2}$)和 797.8eV (Co $2p_{1/2}$)的峰则归因于 Co^{2+}的存在,两个卫星峰(786.6eV 和 803.1eV)证明了该催化材料为尖晶石结构[16-17].图 3(c)中 710.8eV 和 713.6eV 的峰分别对应 Fe $2p_{3/2}$ 轨道处的 Fe^{2+}和 Fe^{3+},而 723.8eV 和 726.3eV 的峰则对应 Fe $2p_{1/2}$ 轨道处的 Fe^{2+}和 Fe^{3+},718.5eV 和 732.3eV 的峰则为卫星峰[17].图 3(d)中结合能分别为 531.02eV 和 532.05eV 的峰对应尖晶石的晶格氧和表面含氧官能团[18-19],晶格氧与 Co/Fe 金属氧化物相对应.图 3(e)显示,CFCM 在制备过程中形成了 Al−O−Fe/Co 键,增强了铁和钴元素在膜上的固定,从而提高催化膜的稳定性,降低二次污染[20].

2.2　膜过滤性能研究

膜的平均孔径和孔隙率是影响膜通量的重要依据,图 4(a)显示,CFCM 与 CM 具有相似的孔径分布,但 CFCM 的平均孔径(740.33nm)和孔隙率(36.43%)与 CM 的平均孔径(749.65nm)及孔隙率(38.11%)相比,略有下降.可能是因为:$CoFe_2O_4$ 的引入导致部分膜孔堵塞;烧结过程中有部分孔隙坍塌.相近的孔径分布和孔隙率也可通过纯水通量测试得到证实,即 CFCM 的纯水通量(162.91L/(m^2·h))与 CM 的纯水通量(165.29L/(m^2·h))相似(图 4(b)),表明 $CoFe_2O_4$ 纳米颗粒的存在对 CFCM 的膜通量影响不显著.

膜表面粗糙度会影响膜滤过程中污染物和膜之间的相互作用力,从而影响膜的抗污染效果.如图 4(cf)所示,CFCM 的均方根粗糙度(Rq: 258nm)和平均粗糙度(Ra: 203nm)与 CM 的均方根粗糙度(Rq: 228nm)及平均粗糙度(Ra: 171nm)相近,说明 $CoFe_2O_4$ 纳米颗粒的负载对膜表面粗糙度影响不大.

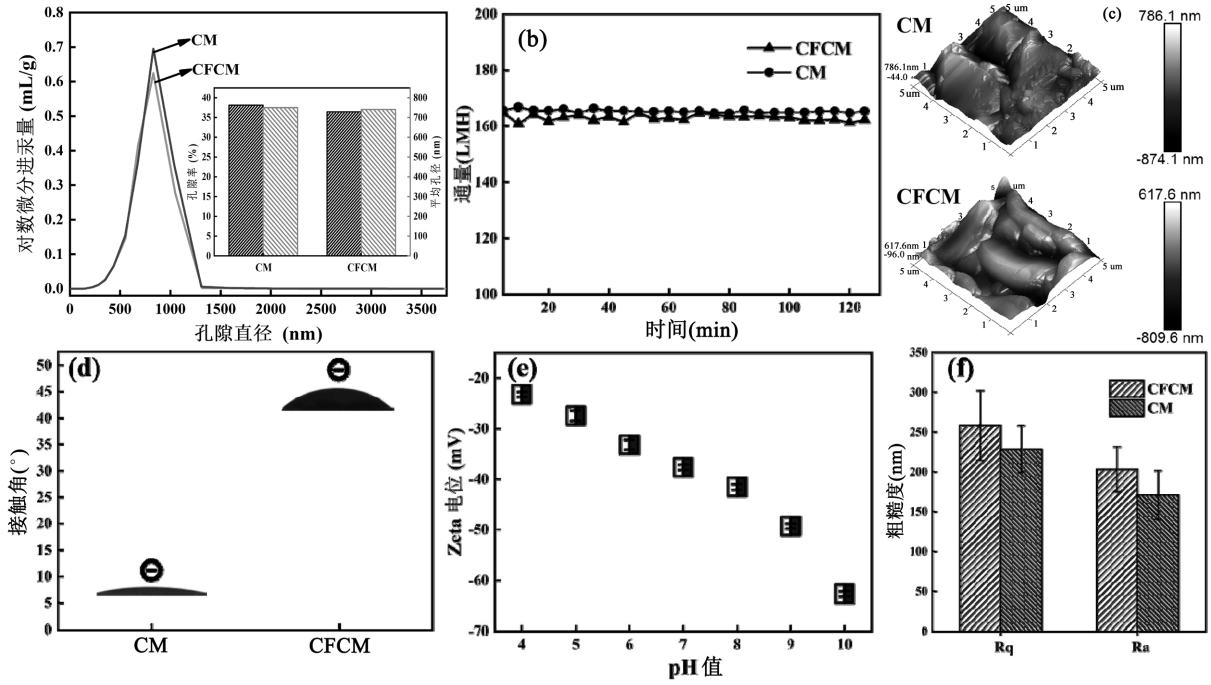


图 4　CFCM 和 CM 的不同物理性能对比

Fig.4　Comparison of physical properties between CFCM and CM

(a)孔径分布;(b)纯水通量;(c)AFM 图;(d)水接触角;(e)Zeta 电位;(f)粗糙度参数

膜表面亲疏水性是影响膜污染的重要因素之一,通常用水接触角的大小来表征[21].如图 4(d)所示,CM 的平均纯水接触角为 11.15°,而 CFCM 的平均纯水接触角为 49.05°.接触角越小,表明亲水性越

强,水分子越容易透过膜,并能通过氢键作用吸附于膜表面,形成水层,阻碍污染物与膜的直接接触,从而提高膜的抗污染性能.因此,CFCM 亲水性的减弱可能会影响陶瓷膜的抗污染性能.

膜与污染物间的静电作用是膜表面电荷影响膜污染过程的主要原因[22].当污染物与膜表面电荷相同时,静电排斥作用可减少污染物在膜表面的附着和沉积,从而减轻膜污染.如图 4(e)所示,在 pH 值为 4~10 时,CFCM 表面带负电,且随着 pH 值的升高,膜表面负电性逐渐增强(由−23mV 升至−63mV).研究表明 pH 值为 7 时,水中蛋白质、腐殖质等有机污染物大多带负电[23],因此膜表面带负电有助于降低有机物污染.此外,水中大多数细菌也带负电[24],膜表面带负电荷能在一定程度上减缓细菌的初始粘附,从而延缓膜污染.

2.3 膜催化降解性能研究

如图 5(a)所示,仅用 PMS 或 CFCM 时,氟苯尼考(FLO)去除率均不到 20%,说明 PMS 对 FLO 的直接氧化量和 CFCM 对 FLO 的吸附量都很少.当 CM 与 PMS 结合后,FLO 去除率仅 32%,表明基底膜几乎不能活化 PMS.而在 CFCM/PMS 体系下,FLO 去除率高达 88%,说明 CFCM 对 PMS 具有优异的活化性能,能高效去除水中 FLO.此外,图 5(b)显示,未加催化剂时,PMS 自身分解率几乎可以忽略不计; CM 对 PMS 的吸附或活化率也仅为 8%,表明普通陶瓷膜基本不能活化 PMS.而 PMS 通过 CFCM 后,其分解效率超过 68%,证明 CFCM 对 PMS 具有良好的活化效果,从而有效去除水中抗生素污染物.

2.4 不同操作条件对膜催化降解性能的影响

图 5(c)显示了不同催化剂负载次数对 CFCM 活化 PMS 降解 FLO 效能的影响.结果表明,负载 1 和 2 次的 CFCM 对 FLO 的去除率随着负载次数的增加而增加.这是因为负载次数增加,膜上 $CoFe_2O_4$ 的含量也会增加,从而提升催化降解效果.然而,负载 3 次的 CFCM 的催化活性则略有下降,可能是因为膜内 $CoFe_2O_4$ 纳米颗粒团聚,从而影响催化降解效果.因此,负载 2 次催化剂的 CFCM 具有最佳的催化降解效果.

图 5(d)为不同 PMS 浓度对 FLO 降解效果的影响.随着 PMS 浓度从 0.2mmol/L 增加到 0.5mmol/L,FLO 的去除率从 27%显著提高到 88%.然而,当 PMS 浓度进一步提升至 0.8mmol/L 以上时,FLO 的去除率未显著提高,这可能是因为:膜上 $CoFe_2O_4$ 含量固定,活化 PMS 的能力有限;膜通量不变,反应接触时间不变.这些因素限制了 CFCM 活化 PMS 产生活性物种的效率,导致 FLO 的去除效率无法大幅提升.

pH 值不仅决定了催化材料表面电荷,还会影响溶液中物质的电离状态.如图 5(e)所示,当水体 pH 值为 4~8 时,FLO 的降解率随着 pH 值的增大而逐渐减小,这可能是因为 CFCM 此时带负电荷,且 pH 值越大,膜表面电负性越强.根据 PMS 的 pKa(pKa1<0 且 pKa2<9.4),PMS 此时主要以 HSO_5^-形式存在[20],带负电的膜表面与带负电的 HSO_5^-相互排斥,且 pH 值越大排斥力越强,使得 PMS 与 CFCM 的接触效率越低,从而导致 FLO 降解率越低.然而,当 pH 值升至 10 时,FLO 降解效率则略有提升,这是因为 FLO 的 pKa 为 10.73±0.46,此时 FLO 主要以阳离子形式存在,带正电的 FLO 与带负电的催化剂和 PMS 之间相互吸引,促进分子之间的反应.

水中的无机离子和有机物可能会诱导催化剂失活和抑制氧化剂[25-26].图 5(f)显示,添加 5mmol/L Cl^-时,FLO 的去除率仍达 78%,这是因为 PMS 能通过自由基途径或非自由基途径将氯离子转化为氯自由基或自由氯物种[27],而氯自由基(2.1V)[26]或游离氯($Cl_2/2Cl^-$为 1.36V,HOCl/Cl 为 1.48V)[28]具有较高的氧化还原电位,能有效降解水中的 FLO.与 $SO_4^{\bullet-}$相比,生成的氯自由基虽然相对较弱,但其选择性更强,更倾向于攻击富电子污染[29],因此可以提高富电子污染物的去除率.NO_3^-对 FLO 降解效果影响较小,主要是因为 NO_3^-与体系内自由基反应性较小.HCO_3^-明显抑制了 FLO 的去除效果,使得 FLO 去除率整体下降了约 34%,这是因为 HCO_3^-会与 $HO^{\bullet}$、$SO_4^{\bullet-}$反应生成氧化还原电位较低的 $CO_3^{\bullet-}$(1.78V),抑制抗生素的降解[30-31].

研究证明天然有机物(NOM)可以猝灭 $HO^{\bullet}$(二阶常数为 10^9~10^{10}L/(mol·s)),并阻碍 AOPs 对共存芳香族污染物的处理[32].如图 6(a)所示,添加 1mg/L 的 HA 后,FLO 的降解效果未受显著影响.当 HA 浓度由 1mg/L 升至 5mg/L 时,FLO 的去除率仍保持在 80%以上.直到 HA 浓度增加到 10mg/L 时,FLO 去除率才降至 73%,表明 CFCM/PMS 体系能在一定程度上抵

御 NOM 的干扰.这是因为膜过滤去除了分子量较大的 NOM,使膜内活性物种有选择性地破坏小分子量污染物,从而提升催化剂的使用效率.同时,研究表明,有机污染物(尤其是腐殖质)是陶瓷膜污染的主要成分[33-34],构建催化层能够对膜表面及膜孔内的有机污染物进行降解,从而增强膜的抗污染性能[35].

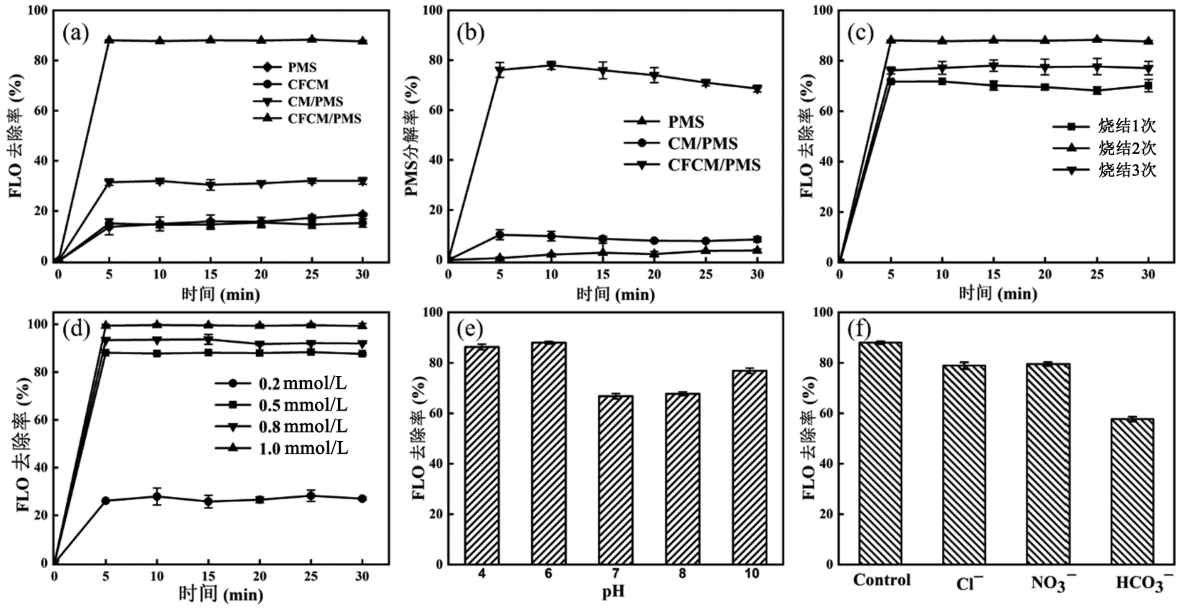


图 5　不同条件下的 FLO 去除率和 PMS 分解率

Fig.5　FLO removal rate and PMS decomposition rate under different conditions

(a)不同催化体系;(b) 不同催化体系;(c)负载不同催化剂次数; (d)不同 PMS 投加量;(e)不同 pH 值; (f)不同无机离子存在

2.5　膜稳定性与普适性

如图 6(b)所示,在前 5 次循环降解实验中,FLO 的去除率均保持在 88%左右,第 6 次和第 7 次循环后,FLO 的去除率分别为 86%和 84%,说明 CFCM/PMS 体系具有良好的重复利用性和稳定性.在 7 次运行后,FLO 去除率缓慢下降,可能是因为催化膜的活性位点被逐渐消耗,这一点从 XPS 结果中金属离子价态变化可以看出(图 10).

循环运行过程中钴、铁离子的浸出情况如图 7(a)所示,钴离子浸出浓度随着催化膜运行次数的增加而减少.使用 1 次后,CFCM 渗透水中钴离子浓度最高,为 375μg/L,而在第 3、第 5、第 7 次循环后,渗透水中钴离子浓度逐渐下降,其浓度分别为 62μg/L、43μg/L、26μg/L,明显低于《地表水环境质量标准》(GB 3838−2002)中 1mg/L 的限值[36].首次循环后,较高的钴离子浸出浓度主要源于催化膜中未反应的残余钴物种溶出.此外,铁元素在使用过程中相对稳定,铁离子浓度基本保持在 20μg/L 以下.综上,$CoFe_2O_4$ 负载陶瓷膜原位活化 PMS 体系具有良好的稳定性.

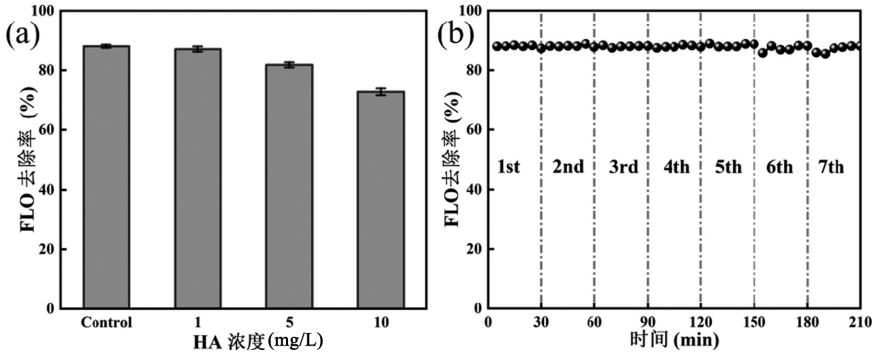


图 6　不同条件下 FLO 的去除率

Fig.6　FLO removal rate under different conditions

(a)不同 HA 浓度;(b)催化膜不同循环使用次数

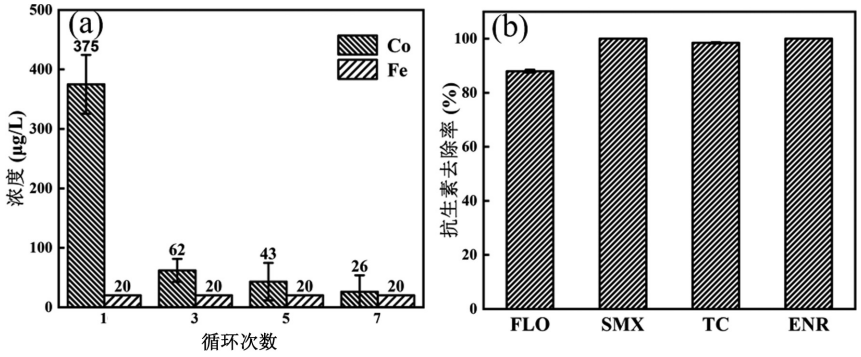


图 7 金属离子渗出浓度及 4 种典型抗生素去除率

Fig.7 Metal ion leaching concentration and removal rates of four typical antibiotics

CFCM/PMS 体系对水中常见的几种抗生素(SMX、FLO、ENR、TC)的催化降解效能如图 7(b)所示.该体系可有效去除这几种抗生素,其中 SMX 和 ENR 的去除率可达到 100%,表明该体系对典型抗生素具有良好的降解性能和普适性.

2.6 膜催化降解机制

2.6.1 主要活性物种鉴定 为了研究 CFCM 活化 PMS 的机制,首先采用淬灭实验探究氧化降解 FLO 的主要活性物种.甲醇(MeOH)用于淬灭 $HO^{\bullet}$和 $SO_4^{\bullet-}$,叔丁醇(TBA)用于淬灭 $HO^{\bullet}$,氮氧自由基哌啶醇(TEMPOL)则作为 $O_2^{\bullet-}$淬灭剂,糠醇(FFA)用作 $^1O_2$ 淬灭剂[27,37-38].如图 8(a)(b)所示,未添加淬灭剂时,FLO 的降解率为 75.3%,添加 2mmol/L 和 10mmol/L 的 MeOH 和 TBA 后,FLO 的降解率均有所下降,但 MeOH 的抑制效果更强,表明体系中同时存在 $HO^{\bullet}$和 $SO_4^{\bullet-}$.值得注意的是,当 MeOH 和 TBA 的浓度提高至 200mM 时,两者的抑制效果趋于相近,说明 $HO^{\bullet}$对 FLO 的降解作用更显著.

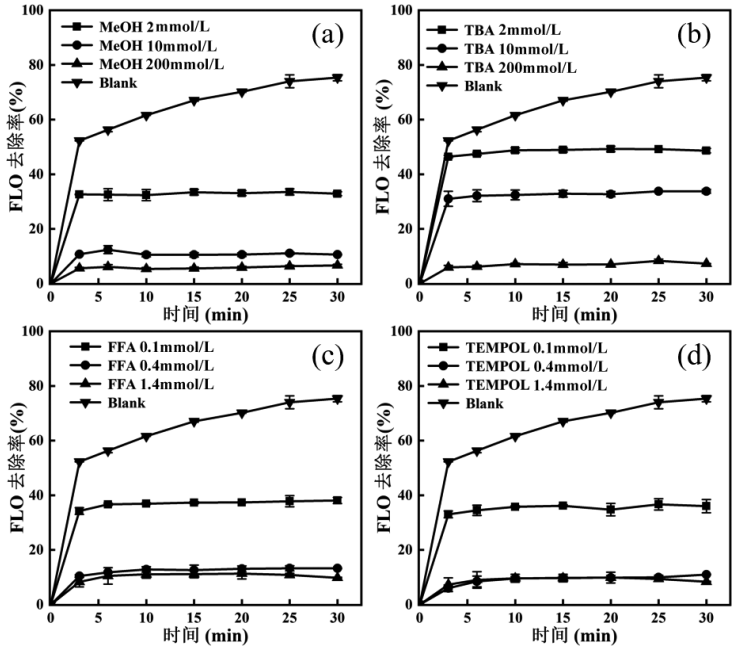


图 8 不同淬灭剂添加时 FLO 的去除率变化

Fig.8 Variation in FLO removal rate during addition of different quenching agents

如图 8(c)所示,当 FFA 浓度为 0.1mmol/L、0.4mmol/L、1.4mmol/L 时,FLO 的去除率分别为 38.1%、13.3%和 9.8%,表明体系中同样存在 $^1O_2$.研究表明,$O_2^{\bullet-}$的存在可能与 PMS 活化过程中 $^1O_2$ 的生成有关[39].如图 8(d)所示,当 TEMPOL 浓度分别为 0.1mmol/L、0.4mmol/L 和 1.4mmol/L 时,FLO 降解率分别下降到 36%、11%和 8.4%,表明 TEMPOL 淬灭了 $O_2^{\bullet-}$而阻断了 $^1O_2$ 的生成,从而显

著抑制了 FLO 的降解效果.因此,可以推断出 CFCM/PMS 体系中主要产生了 $HO^{\bullet}$、$SO_4^{\bullet-}$、$O_2^{\bullet-}$和 $^1O_2$ 四种活性物种.

为验证淬灭实验中的结论,利用 EPR 对 CFCM/PMS 体系中的活性物种进行检验.如图 9(a)(b)所示,采用 DMPO 为捕获剂时,出现 DMPO-$HO^{\bullet}$、DMPO-$SO_4^{\bullet-}$和 DMPO-$O_2^{\bullet-}$特征峰信号,证明体系中存在 $HO^{\bullet}$、$SO_4^{\bullet-}$和 $O_2^{\bullet-}$.以 TEMP 为捕获剂时,观察到 $^1O_2$ 的典型特征峰(图 9(c)),表明体系中也产生了 $^1O_2$.淬灭和 EPR 结果均证明 CFCM/PMS 体系中同时存在 $HO^{\bullet}$、$SO_4^{\bullet-}$、$O_2^{\bullet-}$和 $^1O_2$ 四种主要活性物种,共同参与 FLO 的氧化降解.

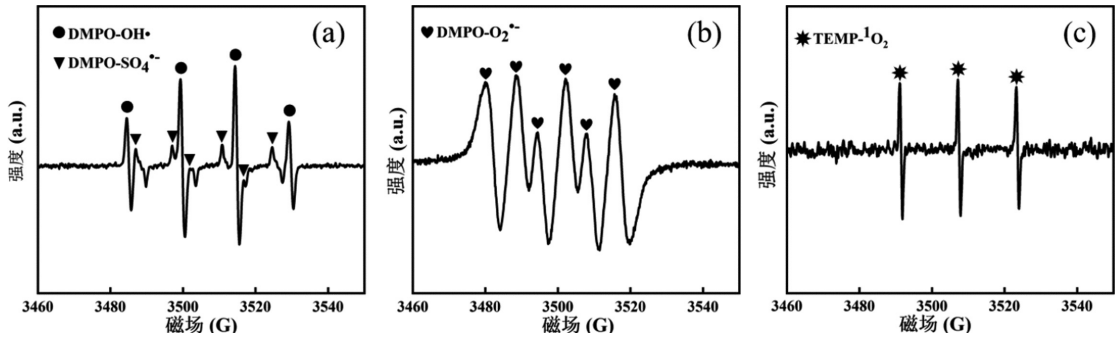


图 9　CFCM/PMS 体系下的 EPR 图谱

Fig.9　EPR spectra of CFCM/PMS system

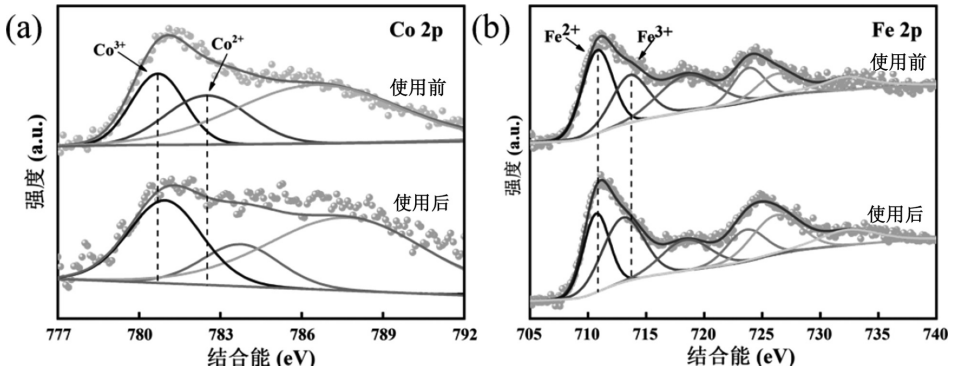


图 10　使用前后 CFCM 的 EPR 图谱

Fig.10　XPS spectra of CFCM before and after use

2.6.2　PMS 活化途径分析　图 10(a)显示,780.7eV 和 782.5eV 的峰分别对应 Co $2p_{3/2}$ 轨道处的 Co^{3+}和 Co^{2+},而 796.4eV 和 797.8eV 的峰则对应 Co $2p_{1/2}$ 轨道处的 Co^{3+}和 Co^{2+}.对比催化反应前后的 Co 2p 光谱,发现 Co^{3+}和 Co^{2+}的峰位置和峰面积均发生了明显变化,说明 CFCM 上负载的钴物种在使用过程中发生了 Co^{3+}和 Co^{2+}之间的价态转换[40].图 10(b)显示,结合能为 710.8eV 和 723.8eV 的峰为 Fe^{2+},结合能为 713.6eV 和 726.3eV 的峰为 Fe^{3+}.同样,在催化反应前后 Fe^{2+}和 Fe^{3+}也发生了明显的峰位偏移和峰面积变化,这意味着 Fe^{2+}和 Fe^{3+}在反应中也发生了氧化还原的循环.

根据上述结果,可推测出体系中活性物种生成的主要机制.首先,Co^{2+}/Co^{3+}和 Fe^{2+}/Fe^{3+}的氧化还原循环保证了 CFCM/PMS 体系中 PMS 的持续活化.其中,Co^{2+}或 Fe^{2+}与 PMS 的氧化还原反应生成 $SO_4^{\bullet-}$,$SO_4^{\bullet-}$再与水或氢氧化物反应生成 $HO^{\bullet}$(式(1)~(5))[41].$^1O_2$ 则可能通过以下反应产生:首先是 HSO_5^-和 SO_5^{2-}的反应(式(6));其次,HSO_5^-的水解生成 H_2O_2,H_2O_2 再与 $HO^{\bullet}$反应生成 $HO_2^{\bullet-}$,接着 $HO_2^{\bullet-}$再分解为 $O_2^{\bullet-}$,最后,$O_2^{\bullet-}$与 H^+或 $HO^{\bullet}$反应生成 $^1O_2$(式(7)~(11))[42-43].这四种主要活性物种共同作用于污染物降解,最终将污染物转化为水和二氧化碳.

$$M^{2+} + HSO_5^- \rightarrow M^{3+} + SO_4^{\bullet-} + H^- \quad (1)$$

$$M^{3+} + HSO_5^- \rightarrow M^{2+} + SO_5^{\bullet-} + H^+ \quad (2)$$

$$Co^{3+} + Fe^{2+} \rightarrow Co^{2+} + Fe^{3+} \quad (3)$$

$$SO_4^{\bullet-} + H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + HSO_4^- \quad (4)$$

$$SO_4^{\bullet-} + OH^- \rightarrow HO^{\bullet} + SO_4^{2-} \quad (5)$$

$$HSO_5^- + HSO_5^{2-} \rightarrow HSO_4^- + SO_4^{\bullet-} + {}^1O_2 \quad (6)$$

$$HSO_5^- + H_2O \rightarrow H_2O_2 + SO_4^{2-} \quad (7)$$

$$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet-} + H_2O \quad (8)$$

$$HO_2^{\bullet-} \rightarrow H^+ + O_2^{\bullet-} \quad (9)$$

$$HO^{\bullet} + O_2^{\bullet-} \rightarrow {}^1O_2 + OH^- \quad (10)$$

$$2O_2^{\bullet-} + 2H^+ \rightarrow {}^1O_2 + H_2O_2 \quad (11)$$

2.6.3 FLO 分解途径分析 为研究 FLO 降解途径,使用 UPLC−MS/MS 检测了降解过程中产生的 10 种中间产物,这与先前报道结果一致[44-46].基于这些报道和检测结果推测出 FLO 可能的降解途径如图 11 所示.首先,体系中产生的大量 $HO^{\bullet}$会攻击苯环,使苯环羟基化,生成羟基化产物 F1,F1 经脱氯后转化为 F2 和 F3.F3 进一步裂解和氧化生成 F4~F6,这可能是因为苯环上的两个对位基团之间的空间位阻可以避免持续羟基化,导致持续氧化,最终产生甲基苯磺酮(F7)[47].此外,F 和 Cl 元素的逐步脱除形成脱卤产物.F10 由氟的羟基化产生,而与苯环相连的磺酸基团在脱卤后可被 $HO^{\bullet}$攻击分解成 F9[45].最后,这些中间体进一步矿化生成 CO_2、H_2O 和其他小分子产物(如 F^-、Cl^-和 NO_3^-等无机离子产物).

表 1 FLO 中间产物信息

Table 1 Intermediate product information of FLO

序号	化学式	预期质荷比 *m*/*z*	实测质荷比 *m*/*z*	误差 (10^{-6})
FLO	$C_{12}H_{14}Cl_2FNO_4S$	355.9932	355.9942	2.9
F1	$C_{12}H_{14}Cl_2FNO_5S$	371.9881	371.9871	−2.7
F2	$C_{12}H_{14}FNO_6S$	318.0453	318.0451	−0.7
F3	$C_{10}H_{14}O_6S$	261.0438	261.0438	−0.1
F4	$C_8H_8O_4S$	199.0071	199.0075	2.2
F5	$C_7H_8O_3S$	171.0121	171.0118	−2.1
F6	$C_8H_8O_3S$	183.0121	183.0051	−38.3
F7	$C_7H_8O_2S$	155.0172	155.0176	2.2
F8	$C_{12}H_{15}ClFNO_4S$	322.0322	322.0317	−1.4
F9	$C_{11}H_{15}NO_2$	192.1030	192.1056	13.6
F10	$C_{12}H_{15}Cl_2NO_5S$	353.9975	353.9971	−1.1



图 11 FLO 可能的降解途径

Fig.11 Possible degradation pathways of FLO

2.7 处理实际养殖废水性能

本文以浙江嘉兴某鲈鱼养殖废水为样本,考察 CFCM/PMS 体系对废水中 COD、浊度及抗生素的去除效果.图 12(a)显示,经 CFCM/PMS 体系处理后,

COD 由 40.9mg/L 降至 14.15mg/L,去除率达 65.4%;浊度从 61.85NTU 显著降低至 0.42NTU,去除效率达 99.3%.此外,该体系对 14 种目标抗生素的去除效率显著,其中甲氧苄啶、培氟沙星、环丙沙星、恩诺沙星、丹诺沙星和环丙沙星的去除率均超过 95%,而依诺沙星和萘啶酸的去除率亦超过 80%. CFCM/PMS 体系可有效去除养殖废水中的有机物、浊度及抗生素,具有一定实际应用价值.

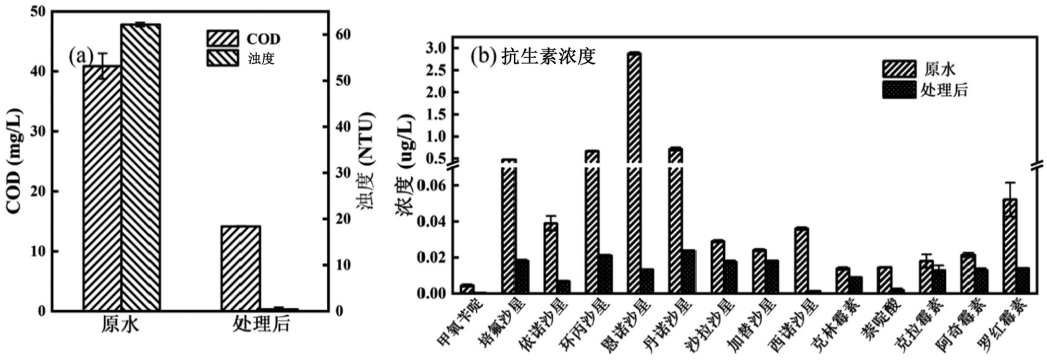


图 12　养殖废水处理前后性质变化

Fig.12　Changes in aquaculture wastewater properties before and after treatment

3　结论

3.1　利用浸渍烧结法制备了 $CoFe_2O_4$ 负载的催化陶瓷膜,XPS、XRD 等手段证实了 Al_2O_3 膜基底上 Co、Fe、O 元素的存在和典型尖晶石结构的形成,同时,$CoFe_2O_4$ 催化层对膜本身的过滤性能几乎无影响.

3.2　催化过滤实验表明,CFCM/PMS 体系具有良好的抗生素去除性能,30min 内该体系对 FLO 去除率达 88%,且重复运行 7 次后,FLO 的去除率仍能达 84%.

3.3　淬灭实验和 EPR 结果表明,$HO^{\bullet}$、$SO_4^{\bullet-}$、$O_2^{\bullet-}$ 和 $^1O_2$ 是 CFCM/PMS 体系中的主要活性物种,共同对 FLO 的降解起作用,催化膜使用前后的 XPS 分析结果证明 $CoFe_2O_4$ 中的 2 价和 3 价金属的氧化还原循环反应推动了催化降解反应的持续进行.

参考文献:

[1] Zainab S M, Junaid M, Xu N, et al. Antibiotics and antibiotic resistant genes (ARGs) in groundwater: A global review on dissemination, sources, interactions, environmental and human health risks [J]. Water Research, 2020,187:116455.

[2] Ping Q, Zhang Z, Ma L, et al. The prevalence and removal of antibiotic resistance genes in full-scale wastewater treatment plants: Bacterial host, influencing factors and correlation with nitrogen metabolic pathway [J]. Science of the Total Environment, 2022,827:154154.

[3] Chen L, Maqbool T, Nazir G, et al. Peroxymonosulfate activated by composite ceramic membrane for the removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) mixture: Insights of catalytic and noncatalytic oxidation [J]. Water Research, 2023,229:119444.

[4] Yin N, Wang K, Wang L. Amino-functionalized MOFs combining ceramic membrane ultrafiltration for Pb (II) removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2016,306:619-628.

[5] Lee N, Amy G, Croué J P, et al. Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM) [J]. Water Research, 2004,38(20):4511-4523.

[6] Lotfi S, Fischer K, Schulze A, et al. Photocatalytic degradation of steroid hormone micropollutants by TiO_2-coated polyethersulfone membranes in a continuous flow-through process [J]. Nature Nanotechnology, 2022,17(4):417-423.

[7] Meng C, Ding B, Zhang S, et al. Angstrom-confined catalytic water purification within Co-TiO(x) laminar membrane nanochannels [J]. Nature Communications, 2022,13(1):4010.

[8] Zhao Y, Zhao Y, Yu X, et al. Peracetic acid integrated catalytic ceramic membrane filtration for enhanced membrane fouling control: performance evaluation and mechanism analysis [J]. Water Research, 2022,220:118710.

[9] 朱　烨,朱秀荣,金　鑫,等.改性陶瓷膜催化 PMS 氧化的二级出水处理特性 [J]. 中国环境科学, 2023,43(4):1706-1715.
Zhu Y, Zhu X R, Jin X, et al. PMS oxidation catalyzed by modified ceramic membrane for the treatment of secondary effluent [J]. China Environmental Science, 2023,43(4):1706-1715.

[10] Xu J, Yao Y, Zhu C, et al. Unveiling enhanced electron-mediated peroxymonosulfate activation for degradation of emerging organic pollutants [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024,341:123356.

[11] Zhao Y, Lu D, Xu C, et al. Synergistic oxidation - filtration process analysis of catalytic CuFe(2)O(4) - tailored ceramic membrane filtration via peroxymonosulfate activation for humic acid treatment [J]. Water Research, 2020,171:115387.

[12] Zhang W, Zhang S Z, Meng C C, et al. Nanoconfined catalytic membranes assembled by cobalt-functionalized graphitic carbon nitride nanosheets for rapid degradation of pollutants [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023,322:122098.

[13] Gao D, Junaid M, Lin F, et al. Degradation of sulphachloropyridazine sodium in column reactor packed with $CoFe_2O_4$-loaded quartz sand via peroxymonosulfate activation: insights into the amorphous phase, efficiency, and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,390:124549.

[14] Kakavandi B, Alavi S, Ghanbari F, et al. Bisphenol A degradation by peroxymonosulfate photo-activation coupled with carbon-based cobalt ferrite nanocomposite: Performance, upgrading synergy and

mechanistic pathway [J]. Chemosphere, 2022,287:132024.
[15] Wu J, Cagnetta G, Wang B, et al. Efficient degradation of carbamazepine by organo-montmorillonite supported $nCoFe_2O_4$-activated peroxymonosulfate process [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,368:824-836.
[16] Sun Y, Li Y, You S, et al. $Fe_3C/CoFe_2O_4$ nanoparticles wrapped in one-dimensional MIL-53(Fe)-derived carbon nanofibers as efficient dual-function oxygen catalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,424:130460.
[17] Sun Y, Ma C, Wu D, et al. Coating CoFe(2)O(4) shell on Fe particles to increase the utilization efficiencies of Fe and peroxymonosulfate for low-cost Fenton-like reactions [J]. Water Research, 2023,244:120542.
[18] Gogoi D, Karmur R S, Das M R, et al. Cu and $CoFe_2O_4$ nanoparticles decorated hierarchical porous carbon: an excellent catalyst for reduction of nitroaromatics and microwave-assisted antibiotic degradation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022,312:121407.
[19] Lu X F, Gu L F, Wang J W, et al. Bimetal-organic framework derived CoFe(2) O(4) /C porous hybrid nanorod arrays as high-performance electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. Advanced Materials, 2017,29(3):428-436.
[20] Fan Y, Zhou Y, Feng Y, et al. Fabrication of reactive flat-sheet ceramic membranes for oxidative degradation of ofloxacin by peroxymonosulfate [J]. Journal of Membrane Science, 2020,611:118302.
[21] Zou L, Vidalis I, Steele D, et al. Surface hydrophilic modification of RO membranes by plasma polymerization for low organic fouling [J]. Journal of Membrane Science, 2011,369(1):420-428.
[22] 刘彦伶,李天玉,王 小,等.高压膜表面性质对膜污染的影响机制 [J]. 环境工程, 2021,39(7):45-53.
Liu Y L, Li T Y, Wang X, et al. Influence mechanism of Surface properties on fouling behaviors of high - pressure membranes [J]. Environmental Engineering, 2021,39(7):45-53.
[23] Kochkodan V, Hilal N. A comprehensive review on surface modified polymer membranes for biofouling mitigation [J]. Desalination, 2015, 356:187-207.
[24] Novak S, Maver U, Peternel Š, et al. Electrophoretic deposition as a tool for separation of protein inclusion bodies from host bacteria in suspension [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009,340(1):155-160.
[25] Hu J, Dong H, Qu J, et al. Enhanced degradation of iopamidol by peroxymonosulfate catalyzed by two pipe corrosion products (CuO and δ-MnO_2) [J]. Water Research, 2017,112:1-8.
[26] Duan X, Su C, Zhou L, et al. Surface controlled generation of reactive radicals from persulfate by carbocatalysis on nanodiamonds [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016,194:7-15.
[27] Minh T D, Ncibi M C, Srivastava V, et al. Gingerbread ingredient- derived carbons-assembled CNT foam for the efficient peroxymonosulfate-mediated degradation of emerging pharmaceutical contaminants [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019,244:367-384.
[28] Anipsitakis G P, Dionysiou D D, Gonzalez M A. Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. implications of chloride ions [J]. Environmental Science & Technology, 2006,40(3):1000-1007.
[29] Grebel J E, Pignatello J J, Mitch W A. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters [J]. Environmental Science & Technology, 2010,44(17):6822-6828.
[30] Huang Y, Sheng B, Wang Z, et al. Deciphering the degradation/ chlorination mechanisms of maleic acid in the Fe(II)/ peroxymonosulfate process: An often overlooked effect of chloride [J]. Water Research, 2018,145:453-463.
[31] Peng J, Wang Z, Wang S, et al. Enhanced removal of methylparaben mediated by cobalt/carbon nanotubes (Co/CNTs) activated peroxymonosulfate in chloride-containing water: Reaction kinetics, mechanisms and pathways [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 409:128176.
[32] Lindsey M E, Tarr M A. Inhibition of hydroxyl radical reaction with aromatics by dissolved natural organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2000,34(3):444-449.
[33] Lee N, Amy G, Croué J P. Low-pressure membrane (MF/UF) fouling associated with allochthonous versus autochthonous natural organic matter [J]. Water Research, 2006,40(12):2357-2368.
[34] Tian J, Wu C, Yu H, et al. Applying ultraviolet/persulfate (UV/PS) pre-oxidation for controlling ultrafiltration membrane fouling by natural organic matter (NOM) in surface water [J]. Water Research, 2018,132:190-199.
[35] Qu X, Alvarez P J J, Li Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment [J]. Water Research, 2013,47(12):3931-3946.
[36] GB 3838-2002 地表水环境质量标准 [S].
GB 3838-2002 Environmental quality standards for surface water [S].
[37] Li W, Xiao R, Lin H, et al. Electro-activation of peroxymonosulfate by a graphene oxide/iron oxide nanoparticle-doped Ti_4O_7 ceramic membrane: Mechanism of singlet oxygen generation in the removal of 1,4-dioxane [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,424:127342.
[38] Xu Z, Luo G, Fan Y A, et al. Continuous degradation of plasticizer bisphenol A by catalytic $Cu(FexAl_2-x)O_4$@sediment ceramic membranes combined with peroxymonosulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,469:143867.
[39] Wang S, Tian J, Wang Q, et al. Development of CuO coated ceramic hollow fiber membrane for peroxymonosulfate activation: A highly efficient singlet oxygen-dominated oxidation process for bisphenol a degradation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019,256:117783.
[40] Li J, Xu M, Yao G, et al. Enhancement of the degradation of atrazine through $CoFe_2O_4$ activated peroxymonosulfate (PMS) process: Kinetic, degradation intermediates, and toxicity evaluation [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,348:1012-1024.
[41] Yang J, Bai L, Zhao J, et al. New insights into interfacial interaction and nanoconfinement effect in synergistic oxidation-filtration via $CoFe_2O_4$-ceramic membrane activated peroxymonosulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,461:141846.
[42] Wang Y, Cao D, Zhao X. Heterogeneous degradation of refractory pollutants by peroxymonosulfate activated by CoOx-doped ordered mesoporous carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,328: 1112-1121.
[43] Mourid E H, El Mouchtari E M, El Mersly L, et al. Development of a new recyclable nanocomoposite LDH-TiO_2 for the degradation of antibiotic sulfamethoxazole under UVA radiation: An approach towards sunlight [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2020,396:112530.
[44] Dong S, Ding Y, Feng H, et al. Source preventing mechanism of florfenicol resistance risk in water by VUV/UV/sulfite advanced reduction pretreatment [J]. Water Research, 2023,235:119876.
[45] Zhao Z, Xie W, Huang Z, et al. Investigation of the degradation and dehalogenation properties of florfenicol by heterogeneous Fenton reaction activated with MIL-53(Al)-supported nano zero-valent iron [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,453:139420.
[46] Zhang Y F, Gao J L, Chen S G, et al. Advanced electrooxidation of florfenicol using 3D printed Nb_2O_5/Ti electrodes: Degradation efficiency, dehalogenation performance, and toxicity reduction [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,474:145561.
[47] Periyasamy S, Lin X, Ganiyu S O, et al. Insight into BDD electrochemical oxidation of florfenicol in water: Kinetics, reaction mechanism, and toxicity [J]. Chemosphere, 2022,288:132433.

作者简介：朱荣荣(1996-),女,江西上饶人,浙江工商大学硕士研究生,主要从事催化陶瓷膜去除水中抗生素研究.2644684503@qq.com.