

纳米 CuO 活化过硫酸盐催化降解氧氟沙星^①

周自成, 徐大伟, 张士雨, 曲炳硕, 罗天琦, 范小振

(沧州师范学院 化学与化工系, 河北 沧州 061001)

摘要: 采用络合沉淀法制备了纳米 CuO, 并对其结构和形貌进行了表征。将纳米 CuO 作为过硫酸盐降解氧氟沙星的活化剂, 基于活化过硫酸盐高级氧化技术, 考察了 $K_2S_2O_8$ 浓度、水体初始 pH 值等参数对废水中氧氟沙星降解性能的影响。结果表明, 在废水中氧氟沙星浓度 10 mg/L、CuO 投加量 0.003 0 g/L、 $K_2S_2O_8$ 投加量 1.0 mmol/L、废水初始 pH = 3.5 条件下, 氧氟沙星降解率为 95.6%。自由基捕获实验结果表明, 自由基 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $O_2^{\cdot-}$ 是实现氧氟沙星催化降解的活性物种, 并给出了可能的催化反应机理。

关键词: CuO; 过硫酸盐; 氧氟沙星; 催化降解; 活化剂

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.03.027

文章编号: 0253-6099(2023)03-0119-05

CuO Activated Persulfate for Catalytic Degradation of Ofloxacin

ZHOU Zicheng, XU Dawei, ZHANG Shiyu, QU Bingshuo, LUO Tianqi, FAN Xiaozhen

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Cangzhou Normal University, Cangzhou 061001, Hebei, China)

Abstract: A complex precipitation method was adopted to synthesize CuO nanoparticles, and its morphology and structure were characterized. Then, the CuO nanoparticles were taken as the activator in the degradation of ofloxacin with persulfate. Based on the advanced technology of activated persulfate oxidation, the influences of different parameters, including concentration of $K_2S_2O_8$ and an initial pH of the ofloxacin solution, on the degradation activity of ofloxacin in the wastewater were investigated. It is found that the degradation rate can reach 95.6% with 10 mg/L of ofloxacin in the wastewater with an initial pH of 3.5, by adding 0.003 0 g/L CuO and 1.0 mmol/L $K_2S_2O_8$. The experiments on capturing free radicals show that $SO_4^{\cdot-}$ and $O_2^{\cdot-}$ are active species for the catalytic degradation of ofloxacin, which is possibly the catalytic reaction mechanism.

Key words: CuO; persulfate; ofloxacin; catalytic degradation; activator

抗生素应用于疾病治疗、畜牧业以及水产养殖等领域, 可通过工业废水、医疗废弃物和养殖废水排放到环境中。研究发现, 我国地表水及其沉积物中检测到大量抗生素的存在, 其中喹诺酮类抗生素含量最多^[1]。大量此类污染物严重威胁人类生命健康。

处理有机污染物废水的化学方法有光催化^[2-3]、臭氧催化^[4]、芬顿(及类芬顿)催化^[5-6]和活化过硫酸盐^[7]等高级氧化技术。其中活化过硫酸盐高级氧化技术与其他高级氧化技术相比, 具有氧化性强、反应快、pH 值响应范围宽、能耗低等优点。

本文采用络合沉淀法合成了纳米 CuO^[8], 以具有

广谱杀菌效果的氧氟沙星作为有机污染物, 基于活化过硫酸盐高级氧化技术, 研究考察了 CuO 活化过硫酸盐对氧氟沙星的降解效果。

1 实验过程

1.1 催化剂的制备

称量 12.08 g 的 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 并用去离子水溶解, 配制成 0.5 mol/L 的 $Cu(NO_3)_2$ 溶液。在 30 °C 恒温水浴下滴加 10 mL 氨水, 搅拌 15 min 后加入 4 mol/L 的 NaOH 溶液, 调节至 pH = 11, 磁力搅拌 1 h 后离心分离, 水洗 5~6 次, 所得产物在 80 °C 干燥箱中过夜干燥

① 收稿日期: 2022-12-09

基金项目: 2021 年河北省高等学校科学技术研究青年基金项目(QN2021304)

作者简介: 周自成(1983—), 男, 河北新乐人, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属氧化物的液相制备及其环境催化。

通信作者: 范小振(1966—), 男, 河北肃宁人, 教授, 主要研究方向为环境分析化学。

后,于400℃煅烧2h,充分研磨后得到CuO粉末样品。

1.2 材料表征分析

采用丹东通达TD-3000型X射线衍射仪表征样品物相结构;采用Nicolet iS5型红外吸收光谱仪分析样品结构和化学组成;采用日立TM3030型扫描电镜表征样品形貌结构;利用北京彼奥德电子Kubo×1000比表面及孔径分析仪测定样品比表面和孔径分布。

1.3 氧氟沙星催化降解率的测定

先配制100 mg/L氧氟沙星溶液。采用逐级稀释法得到50、20、10、5.0、2.0 mg/L氧氟沙星标准溶液,采用高效液相色谱法(HPLC)检测试样浓度。

氧氟沙星降解率 η 计算式为:

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 c_0 为废水中氧氟沙星初始浓度,mg/L; c_t 为 t 时刻的氧氟沙星浓度,mg/L。

1.4 氧氟沙星的降解实验

1.4.1 不同条件下氧氟沙星的降解效果

取100 mL浓度为10 mg/L的氧氟沙星溶液,调节溶液初始pH值6.5,然后进行下列平行实验:

- 1) 按0.003 0 g/L加入CuO,暗态吸附0.5 h后,在实验室自然光下计时取样。
- 2) 按1.0 mmol/L加入 $K_2S_2O_8$,实验室自然光下计时取样。

3) 先按0.003 0 g/L加入CuO,暗态吸附0.5 h,再按1.0 mmol/L加入 $K_2S_2O_8$,在暗态下计时取样。

4) 先按0.003 0 g/L加入CuO,暗态吸附0.5 h,再按1.0 mmol/L加入 $K_2S_2O_8$,在实验室自然光下计时取样。

分别在2、5、10、15、20、30 min时刻取样5 mL,用0.45 μ m水系过滤膜过滤后测定氧氟沙星浓度,研究不同试验条件下氧氟沙星的降解效果。

1.4.2 $K_2S_2O_8$ 浓度对氧氟沙星降解率的影响

取100 mL浓度为10 mg/L的氧氟沙星溶液,CuO加入量0.003 0 g/L,暗态吸附0.5 h,暗态下分别按0.25、0.50、0.75、1.00和2.00 mmol/L加入 $K_2S_2O_8$,研究 $K_2S_2O_8$ 浓度对氧氟沙星降解率的影响。

1.4.3 不同pH值对氧氟沙星降解率的影响

取10 mg/L的氧氟沙星溶液100 mL,调节pH值分别为3.5、6.5、8和10,CuO加入量为0.003 0 g/L,暗态吸附0.5 h,在暗态下加入1.0 mmol/L $K_2S_2O_8$ 并开始计时,研究pH值对氧氟沙星降解率的影响。

1.5 活化机理研究

为鉴别催化降解氧氟沙星的活性物种,量取4份100 mL浓度为10 mg/L的氧氟沙星溶液,分别调整pH

值至3.5和6.5,各2份,加入CuO后避光吸附30 min,加入10 mmol/L的自由基清除剂,然后加入浓度1.0 mmol/L的 $K_2S_2O_8$ 后开始计时进行实验,测定自由基种类。

2 实验结果及分析

2.1 材料表征结果

2.1.1 CuO样品XRD表征

图1为CuO样品的XRD图。经与标准衍射卡库对比,样品XRD图谱与CuO的标准图谱(JCPDS 89-5899)一致,表明样品为结晶度良好的CuO。

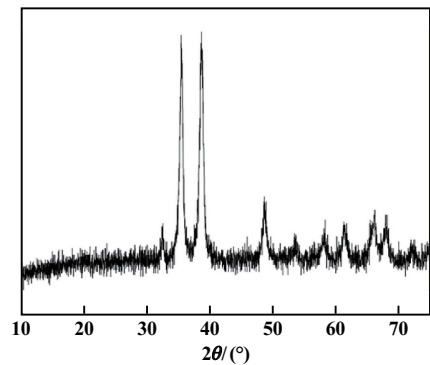


图1 样品XRD图

2.1.2 CuO样品FT-IR表征

CuO样品红外吸收光谱图如图2所示。在波数493 cm^{-1} 处出现了Cu—O的伸缩振动吸收峰,进一步证明所得样品为CuO。

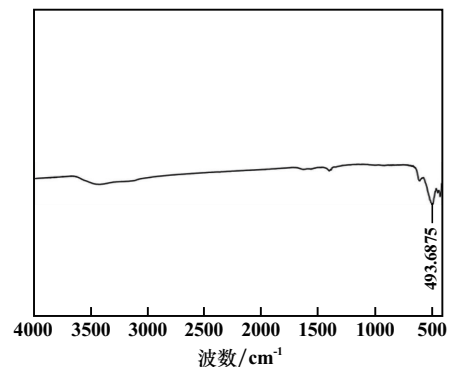


图2 样品FT-IR图

2.1.3 CuO样品SEM表征

图3为CuO样品的SEM图。由图3可见,所得CuO形貌为球形纳米粒子,粒度均匀,粒径尺寸在20~40 nm之间。由于CuO粒度尺寸小,团聚较为严重。

2.1.4 BET比表面测试

图4为CuO样品的 N_2 吸附-脱附等温线。测得CuO比表面积为28.4 m^2/g 。依据IUPAC提出的六类

物理吸附等温线模型,该曲线属于Ⅲ型吸附等温线。解吸等温线在吸附等温线上方,形成H1型迟滞环。H1型迟滞环通常意味着这种材料为接近球状粒子均匀分布,表明材料存在分布均匀的大孔径和连通性的孔道结构。

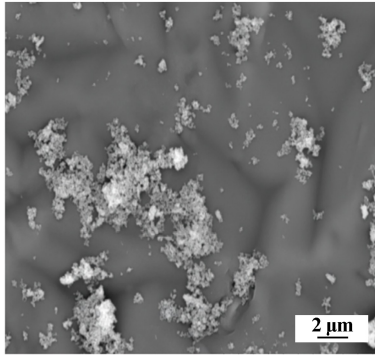


图3 样品 SEM 图

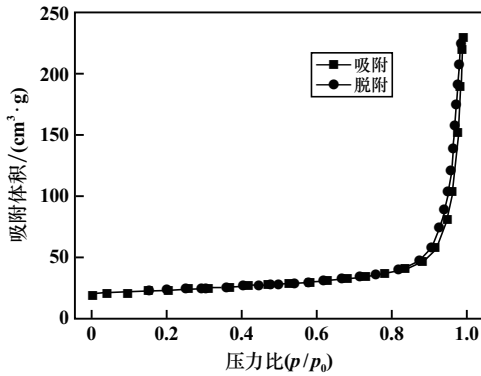


图4 样品吸附-脱附等温线

2.2 氧氟沙星的降解实验

2.2.1 不同条件下氧氟沙星的降解效果

不同条件下氧氟沙星的降解效果见图5。由图5可见,反应体系中只加入 K₂S₂O₈,反应 30 min,氧氟沙星降解率为 30.1%,且在 10 min 后趋于稳定。由于 K₂S₂O₈ 化学性质稳定,氧化能力很弱,氧氟沙星降解率很低。只加入 CuO,反应 30 min,氧氟沙星降解率为

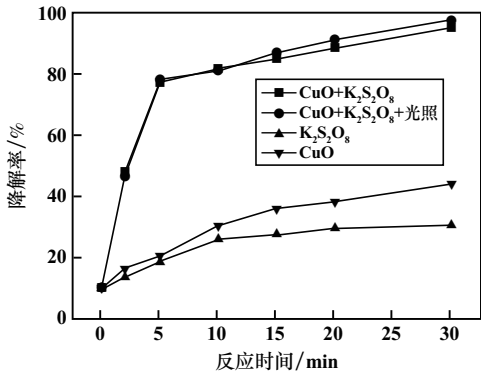


图5 不同条件下氧氟沙星的降解效果

43.5%,这归因于纳米 CuO 对氧氟沙星的表面吸附。当向反应体系中加入 CuO 和 K₂S₂O₈,暗态下反应 30 min,氧氟沙星降解率为 93.5%,自然光照下降解率为 97.5%,表明光照对 CuO 活化过硫酸盐催化降解氧氟沙星实验体系影响不大。

2.2.2 K₂S₂O₈ 浓度对氧氟沙星降解效果的影响

K₂S₂O₈ 用量对氧氟沙星降解效果的影响如图6所示。K₂S₂O₈ 浓度在 0.25~1.0 mmol/L 范围内,氧氟沙星降解率随 K₂S₂O₈ 用量增大而增大。K₂S₂O₈ 浓度大于 2.0 mmol/L 时,氧氟沙星降解率有所降低,可能是由于体系中 S₂O₈²⁻ 浓度增大,与 SO₄^{-·} 发生自由基猝灭反应,导致其浓度减小。反应过程如式(2)~(3)所示^[9]。本实验选定 K₂S₂O₈ 用量 1.0 mmol/L。

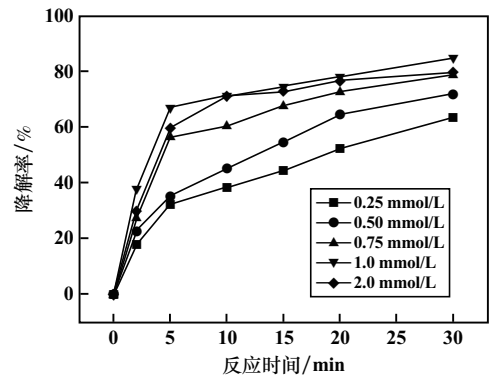
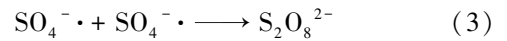
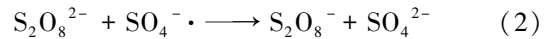


图6 K₂S₂O₈ 用量对氧氟沙星降解率的影响

2.2.3 废水初始 pH 值对氧氟沙星降解效果的影响

废水初始 pH 值对氧氟沙星降解率的影响见图7。在宽泛 pH 值范围内,氧氟沙星降解效果较好。随着 pH 值增大,降解率逐渐减小,与相关报道^[10]一致。究其原因,水体 pH 值会影响氧氟沙星的存在形态、催化剂表面电荷和活性自由基的产生和分布等,不同 pH 值对氧氟沙星的降解具有不同影响。

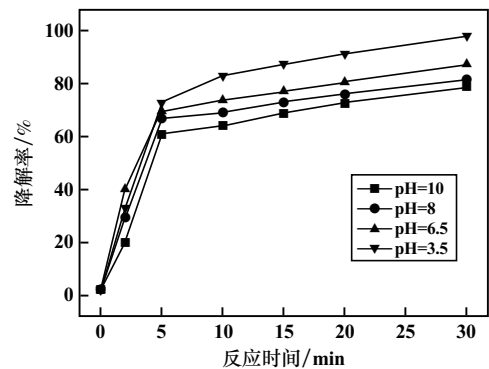


图7 废水初始 pH 值对氧氟沙星降解率的影响

只加入 0.003 0 g/L CuO, pH 值分别为 3.5、6.5、8.0、10.0 时, CuO 对 10 mg/L 氧氟沙星的降解率分别为 22.3%、57.6%、46.9%、15.0%。

氧氟沙星分子结构中存在不同电性的羧基与氨基, 在不同 pH 值下存在 2 种电离形式, 如图 8 所示。氧氟沙星的二级解离常数分别为 $pK_{a1} = 5.77$ 、 $pK_{a2} = 8.44$ ^[11]。酸性条件下氧氟沙星以阳离子(哌嗪基上的氨基)形态存在, 带正电; 碱性下主要以阴离子(哌嗪基上的羧基)形态存在, 带负电。根据有关报道, CuO 的零电荷点为 8.6^[12]。在酸性条件下 CuO 表面带正电, 碱性条件下 CuO 表面带负电。在酸性和碱性条件下 CuO 和氧氟沙星之间均存在静电斥力而抑制其吸附, 故在中性 pH 值条件下有较好的吸附效果。因此 CuO 对氧氟沙星的吸附不是实现其催化降解的主要原因, 影响氧氟沙星降解的主要因素可能与降解体系活性自由基的种类及数量有关。碱性条件下, CuO 溶出的 Cu^{2+} 与 OH^- 形成沉淀物 $Cu(OH)_2$ ($K_{sp} = 2.2 \times 10^{-20}$)^[13], 黏附在催化剂表面, 限制了自由基产生。在 pH 值为 6.5 的近中性条件下, CuO 对氧氟沙星的吸附量较大, 氧氟沙星分子覆盖在 CuO 表面, 致使溶液中 $K_2S_2O_8$ 活化受到抑制。在 pH=3.5 的酸性条件下, CuO 表面对氧氟沙星的吸附较弱, 因而 CuO 更易活化 $K_2S_2O_8$ 产生强氧化性的活性自由基^[14], 实现对氧氟沙星的高效降解, 因而酸性条件下氧氟沙星具有更好的降解效果^[15]。

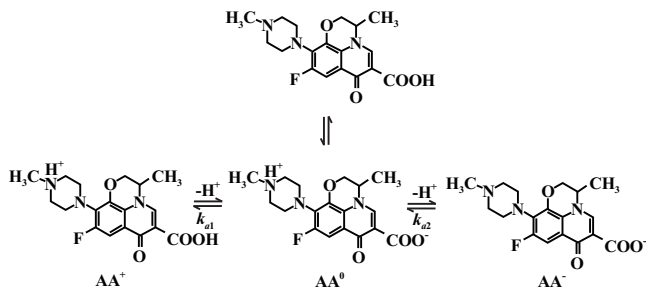


图 8 氧氟沙星在不同 pH 值溶液中的解离形式

2.3 反应机理分析

为了鉴别该实验体系下的活性物种, 分别加入乙醇 (EtOH, $SO_4^{\cdot-}$ 清除剂) 和对苯醌 (BQ, $O_2^{\cdot-}$ 清除剂)。在氧氟沙星初始 pH 值分别为 3.5 和 6.5 条件下, 分别预先加入 10 mmol/L 的 EtOH, 结果如图 9 所示。pH=3.5 时, 氧氟沙星降解率由 95.6% 降至 52.0%; pH=6.5 时, 氧氟沙星降解率由 85.0% 降至 63.5%。加入 10 mmol/L BQ, 当 pH 值为 3.5 时, 氧氟沙星降解率由 95.6% 降至 10.1%; 当 pH 值为 6.5 时, 氧氟沙星的降解率由 85.0% 降至 7.5%。

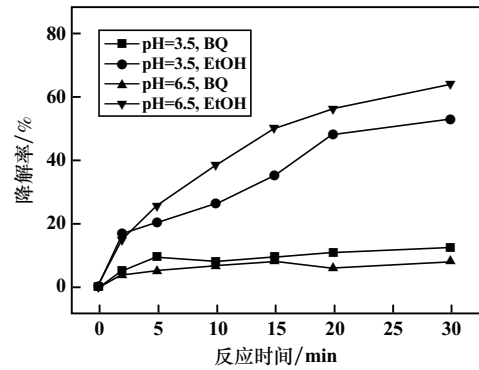
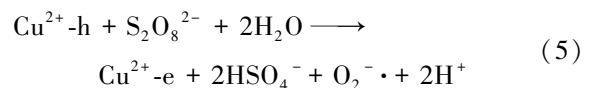
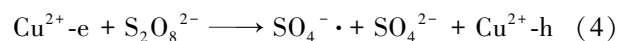


图 9 清除剂对氧氟沙星降解率的影响

综上所述, 该反应体系下实现对氧氟沙星降解的活性物种包含 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $O_2^{\cdot-}$ 。氧氟沙星降解过程中, $O_2^{\cdot-}$ 比 $SO_4^{\cdot-}$ 贡献大^[16]。随着 pH 值从 3.5 增大至 6.5, 加入 EtOH 后氧氟沙星降解率降低程度减弱, 表明体系中随 pH 值增大活性物种 $SO_4^{\cdot-}$ 的量逐渐减少。可能的作用机理如下: CuO 中的 Cu^{2+} 存在 2 种形态, 一种具有较多的电子缺陷 (记为 $Cu^{2+}-h$), 另一种具有相对较高的电子密度 (记为 $Cu^{2+}-e$)。电子从 $Cu^{2+}-e$ 到过硫酸盐的转移导致了过氧键的解离, 产生了强氧化活性物种 $SO_4^{\cdot-}$ ^[17], 如式 (4) 所示。而从过硫酸盐到 $Cu^{2+}-h$ 的电子转移亦能够导致过氧键的解离, 产生活性自由基 $O_2^{\cdot-}$, 如式 (5) 所示。随着氧氟沙星溶液 pH 值从 3.5 增至 6.5, 溶液中 H^+ 浓度减小, 根据同离子效应, 式 (5) 正向进行的程度逐渐增大, 因此电离出来的 $O_2^{\cdot-}$ 自由基增多。该结论与实验结果一致。



3 结 论

1) 采用络合沉淀法制备了纳米 CuO, 并将其作为过硫酸盐降解氧氟沙星的活化剂。当 CuO 投加量 0.003 0 g/L、过硫酸盐浓度 1.0 mmol/L、废水初始 pH 值 3.5、氧氟沙星浓度 10 mg/L、反应 30 min 时, 氧氟沙星降解率达 95.6%。

2) 本实验体系中, CuO 活化过硫酸盐降解氧氟沙星在较为宽泛的 pH 值范围 (pH=3.5~10) 内均有效, 在酸性条件下具有更好的降解率。随着 pH 值逐渐增大, 降解效果逐渐降低。

3) 本催化体系中, 实现氧氟沙星催化降解的不是光催化机理, 推测可能为自由基机理。自由基清除实

验结果表明, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 是导致氧氟沙星降解的 2 种活性物种。随着 pH 值升高, 反应体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的量逐渐减少。

参考文献:

- [1] 孟磊, 杨兵, 薛南冬. 氟喹诺酮类抗生素环境行为及其生态毒理研究进展[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(2): 76-88.
- [2] 杨声海, 蒋涛, 唐建军, 等. TiO_2 可见光催化 H_2O_2 降解特丁津的降解过程[J]. 矿冶工程, 2016, 36(3): 107-111.
- [3] 唐建军, 邹原. Fe- TiO_2 可见光催化 H_2O_2 降解水溶液中的阿特拉津[J]. 矿冶工程, 2012, 32(1): 95-98.
- [4] 姜智超, 余侃萍, 张玉凤. 臭氧氧化-循环喷淋法处理钨钼选矿废水[J]. 矿冶工程, 2020, 40(3): 75-78.
- [5] 孙磊, 吴江求, 曹学锋, 等. 微电解 Fenton 法处理有机废水可行性研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(1): 101-104.
- [6] 蔡文良, 谢艳云. Fenton 氧化-混凝沉淀处理电镀废水中重金属镍的研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(4): 106-109.
- [7] 李伟, 苗冬田, 魏秋平, 等. 过硫酸盐电解质支撑的 BDD-PS 电化学氧化 RB-19 的研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(2): 119-122.
- [8] 薛洪海, 高斯屿, 付依, 等. 紫外活化过硫酸盐技术去除水中人工甜味剂的研究进展[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(32): 17-23.
- [9] XING S T, LI W Q, LIU B, et al. Removal of ciprofloxacin by persul-

fate activation with CuO: A pH-dependent mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382(C): 122837.

- [10] 李洋. CuO/ZSM-5 活化过硫酸盐降解印染尾水中苯胺的研究[D]. 芜湖: 安徽工程大学生物与化学工程学院, 2018.
- [11] 黄群莲, 邓以平, 徐绍友. 紫外分光光度法测定氧氟沙星的解离常数[J]. 中国药房, 2010, 21(41): 3907-3909.
- [12] LIU C, Salli E, Crou J, et al. Chlorination of Iodide-Containing Waters in the Presence of CuO: Formation of Periodate[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(22): 13173-13180.
- [13] 张磊, 林子雨, 张文静. 紫外强化 CuO 活化过硫酸盐降解罗丹明 B 染料废水[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(11): 82-89.
- [14] 徐西蒙, 宗绍燕, 刘丹. 钢渣碱活化过硫酸盐降解双酚 A[J]. 中国环境科学, 2019, 39(7): 2889-2895.
- [15] 邵永, 肖蕾, 吴云霞, 等. 过硫酸钠降解印染有机废水的研究进展[J]. 应用化工, 2017, 46(1): 180-183.
- [16] 李文清. 氧化铜活化过硫酸盐降解医药品类污染物[D]. 石家庄: 河北师范大学化学与材料科学学院, 2020.
- [17] 王建勋. 单过硫酸氢钾复合盐活化技术的研究[D]. 石家庄: 河北科技大学化学与制药工程学院, 2017.

引用本文: 周自成, 徐大伟, 张士雨, 等. 纳米 CuO 活化过硫酸盐催化降解氧氟沙星[J]. 矿冶工程, 2023, 43(3): 119-123.

(上接第 118 页)

参考文献:

- [1] Faris N, Fischmann A J, Assmann S, et al. A study into the behaviour of nickel, cobalt and metal impurities during partial neutralisation of synthetic nickel laterite pressure leach solutions and pulps[J]. Hydrometallurgy, 2021, 202(4): 105604.
- [2] MA F, YU Z, WU Y, et al. Preparation of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials from the hydrochloric acid leaching of laterite: A short and low-cost process[J]. Hydrometallurgy, 2020, 195: 105370.
- [3] Park K J, Lim B B, Choi M H, et al. A high-capacity $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.14}]\text{O}_2$ positive electrode with a dual concentration gradient for next-generation lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(44): 22183-22190.
- [4] Quintero-Coronel D A, Guillin-Estrada W D, Echeverri-Roman J L, et al. Large- and Particle-Scale energy assessment of reduction roasting of nickel laterite ore for Ferronickel production via the rotary Kiln-Electric furnace process[J]. Thermal science and engineering progress, 2022, 32: 101331.
- [5] 牟文宁, 崔富晖, 黄志鹏, 等. 红土镍矿酸浸废水中铁镁分离与回收利用[J]. 矿冶工程, 2017, 37(2): 79-83.
- [6] Pickles C A, Forster J, Elliott R. Thermodynamic analysis of the carbothermic reduction roasting of a nickeliferous limonitic laterite ore[J]. Minerals Engineering, 2014, 65: 33-40.
- [7] Norgate T, Jahanshahi S. Assessing the energy and greenhouse gas footprints of nickel laterite processing[J]. Minerals Engineering, 2011, 24(7): 698-707.
- [8] Çetintaş S, Bingöl D. Performance evaluation of leaching processes with and without ultrasound effect combined with reagent-assisted

mechanochemical process for nickel recovery from Laterite: Process optimization and kinetic evaluation[J]. Minerals Engineering, 2020, 157: 106562.

- [9] Büyükkakinci E, Topkaya Y A. Extraction of nickel from lateritic ores at atmospheric pressure with agitation leaching[J]. Hydrometallurgy, 2009, 97(1-2): 33-38.
- [10] TIAN Q, DONG B, GUO X, et al. Comparative atmospheric leaching characteristics of scandium in two different types of laterite nickel ore from Indonesia[J]. Minerals Engineering, 2021, 173: 107212.
- [11] Sarbishei S, Khajavi L T. Kinetic analysis on nickel laterite ore calcination using model-free and model-fitting methods[J]. Minerals Engineering, 2019, 136: 129-139.
- [12] GUO Q, QU J, HAN B, et al. Innovative technology for processing saprolitic laterite ores by hydrochloric acid atmospheric pressure leaching[J]. Minerals Engineering, 2015, 71: 1-6.
- [13] 罗文波, 江爱敏, 洪开发, 等. 红土镍矿常压还原浸出试验研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(5): 124-127.
- [14] 付中梦, 郑宇, 巩勤学, 等. 印尼某红土镍矿常压浸出实验研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(6): 167-169.
- [15] 郭学益, 吴展, 李栋, 等. 红土镍矿常压盐酸浸出工艺及其动力学研究[J]. 矿冶工程, 2011, 31(4): 69-72.
- [16] 刘玉强, 王少华, 沙滨, 等. 一种常压及加压联合酸浸处理低品位红土镍矿的湿法冶金方法: 中国, CN111154974A[P]. 2020.
- [17] 刘三平, 蒋开喜, 王海北, 等. 红土镍矿常压-加压两段联合浸出新工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(11): 12-15.

引用本文: 王洋洋, 王硕, 崔伟勇, 等. 褐铁矿型和蛇纹石型红土镍矿氯化浸出-选择性水相耦合提镍工艺研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(3): 115-118.