



文章栏目：“废水中抗生素的去除技术研究”专题

DOI 10.12030/j.cjee.202001014 中图分类号 X703 文献标识码 A

曾佚浩, 陈运进, 卢耀斌, 等. Cu-Co 双金属氢氧化物非均相类芬顿催化剂去除磺胺甲恶唑[J]. 环境工程学报, 2020, 14(9): 2474-2484.

ZENG Yihao, CHEN Yunjin, LU Yaobin, et al. Degradation of sulfamethoxazole using the heterogeneous Fenton-like catalyst of Cu-Co bimetallic hydroxide[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(9): 2474-2484.

Cu-Co 双金属氢氧化物非均相类芬顿催化剂去除磺胺甲恶唑

曾佚浩¹, 陈运进², 卢耀斌^{1,*}, 曾翠平¹, 刘广立¹, 骆海萍¹, 张仁铎¹

1. 中山大学环境科学与工程学院, 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广州 510006

2. 广州京溪地下净水厂, 广州 510655

第一作者: 曾佚浩(1996—), 男, 硕士研究生。研究方向: 废水处理与回用。E-mail: 739308263@qq.com

*通信作者: 卢耀斌(1984—), 男, 博士, 副研究员。研究方向: 废水处理与回用。E-mail: lubin8405@163.com

摘要 作为一种广谱性抗生素, 磺胺甲恶唑(SMX)在常规城市污水生物处理过程中去除率较低, 仍需要发展高效的去除方法。为此, 通过原位溶剂热生长法, 在碳毡上合成 Cu-Co 双金属氢氧化物(CuCo-BH)非均相催化剂, 且在此基础上开展了类芬顿催化剂催化降解 SMX 的研究。对催化剂的 SEM、TEM、XPS 和 XRD 表征结果表明, CuCo-BH 在碳毡上异向生长并呈棒状结构, 宽度为 40~115 nm, 最大长度可达 650 nm。在生长温度为 105 ℃、反应时间为 5 h 的条件下, 制备得到性能较好的 CuCo-BH 催化剂, 在 pH=7、H₂O₂=50 mmol·L⁻¹、反应时间 60 min 的条件下, 对初始浓度为 50 mg·L⁻¹ 的 SMX 去除率达到 100%; 在 SMX=3 mg·L⁻¹、H₂O₂=15 mmol·L⁻¹、pH=7、反应时间为 30 min 的条件下, 催化剂重复使用 5 次, SMX 的去除率仍高于 94%。·OH 和 O₂⁻ 的淬灭实验以及电子顺磁共振波谱仪(ESR)的测定分析结果表明, ·OH 对 SMX 的降解起到了关键的作用。以上研究结果可为 SMX 在污水深度处理中的高效去除提供一种新的方法。

关键词 双金属氢氧化物; 非均相类芬顿; 磺胺甲恶唑; 催化机理

磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole, SMX)作为一种广谱抗生素, 由于其价格低廉、性质稳定、抗菌谱广等优点而被广泛应用于医疗、养殖等行业^[1-2]。然而, SMX 在环境中不易被降解, 传统的城市污水处理厂对 SMX 的去除率仅为 20%~30%^[3], 这使得其在城市污水处理厂的出水中可检测出较高的浓度^[4-5]。此外, 对我国自然水体中 158 种药品与护理品污染物(PPCPs)的监测结果表明, SMX 是检出率最高的污染物^[6]。环境中的 SMX 不仅对植物生长具有不利影响, 也可对人体健康造成危害^[7-8]。因此, 需要研究高效的高级氧化方法以强化 SMX 去除。

非均相类芬顿催化氧化技术因其具有适用 pH 范围宽、催化剂可循环使用、二次污染少等优点近年来备受关注^[9-10]。目前, 研究的非均相类芬顿催化剂种类较多, Cu、Mn、Co、Ti、Ni 等金属均可用于合成非均相类芬顿催化剂, 在处理难降解有机物污染物的过程中表现出较好的氧化分解

收稿日期: 2020-01-03; 录用日期: 2020-05-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51608547, 51278500, 51308557); 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0903703); 广州市科技计划项目(201804010450)

能力^[10]。如采用膜分散法通过耦合沉淀反应合成的 Cu_2O 催化剂, 在其投加量为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、30% 的 H_2O_2 投加量约 $49 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 4 min 内可使 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 罗丹明 B 脱色率达到 100%^[11]。水热法合成的 $\gamma\text{-MnO}_2$ 可在投加量为 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 浓度为 $49.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, 20 min 内实现罗丹明 B 的完全脱色^[12]。为了提高非均相催化剂的性能, 常利用多种不同价态和氧化还原能力的金属离子, 制备合成新型的类芬顿催化剂。如固定在有序介孔 Si 上的 Fe-Cu 双金属催化剂, 在其投加量为 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 和中性 pH 条件下, $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 氧氟沙星 360 min 的去除率达 70% 以上^[13]。采用溶胶凝胶法合成的 LaFeO_3 催化剂, 在其投加量为 $1.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $782 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 和 $\text{pH}=7.14$ 条件下, $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SMX 120 min 的去除率达 90%^[14]。目前, 利用非均相类芬顿反应降解 SMX 的研究虽有所报道^[14-15], 但仍需要合成具有高催化活性、强稳定性及易分离回收的类芬顿催化剂, 以实现 SMX 的高效去除。

本研究采用原位溶剂热生长法合成了 Cu-Co 非均相类芬顿催化剂, 采用 SEM、XRD 等方法对催化剂的结构和形态进行了表征, 探讨了不同反应条件对 SMX 降解率的影响, 分析了 Cu-Co 双金属氢氧化物 (CuCo-BH) 非均相类芬顿催化剂的催化机制, 以期为实际废水中 SMX 的类芬顿催化降解提供理论基础。

1 实验材料与方法

1.1 催化剂的合成

将 $0.29 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.2416 \text{ g Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.463 \text{ g NH}_4\text{F}$ 和 $3.003 \text{ g CO}(\text{NH}_2)_2$ 溶解于 30 mL 去离子水中, 搅拌 30 min 后定容到 100 mL, 即为生长液。催化剂的载体是 $4 \text{ cm}\times 4 \text{ cm}$, 3 mm 厚的碳毡, 预处理方法为: 浓硝酸浸泡 30 min, 然后用去离子水清洗干净, 并在去离子水中浸泡超声 15 min, 再用丙酮浸泡超声 15 min, 乙醇浸泡超声 15 min, 最后用去离子水浸泡超声 15 min。将预处理好的碳毡放入盛有 100 mL 生长液的聚四氟乙烯反应釜中, $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 5 h, 冷却后取出, 用去离子水温和清洗后自然晾干, 即制备出负载有 CuCo-BH 非均相类芬顿催化剂的碳毡。预实验结果表明, 水热反应时间小于 5 h 时, 催化效果较差, 当水热反应时间为 3 h 时, 在相同条件下, 催化剂的性能仅为 5 h 时的 80%; 而当水热反应时间大于 5 h 后, 催化效果没有明显提高。 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4F 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 均为分析纯, 购置于广州化学试剂厂。

1.2 SMX 降解

在室温条件下, 往 150 mL 烧杯中加入 50 mL 初始浓度为 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SMX 溶液, 将负载 CuCo-BH 催化剂的碳毡浸没在溶液中, 加入一定浓度的 H_2O_2 , 反应开始后, 每隔一定时间进行取样, 水样经 $0.22 \text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 测定 SMX 浓度, 最后计算 SMX 的降解率。

1.3 分析和计算方法

1) CuCo-BH 催化剂的表征。利用扫描电子显微镜 (Hitachi Su8010, Hitachi)、透射电子显微镜 (TEM, Tecnai G2 20, 美国 FEI 公司) 对催化剂的形貌结构、负载情况等进行分析; 采用 X 射线衍射 (X Pert'3 Powder, 荷兰帕纳科) 与 XPS (Scientific K-Alpha, 美国 ThermoFischer) 对催化剂的物相及金属的价态进行分析。

2) 自由基分析。采用电子顺磁共振波谱仪 (electron paramagnetic resonance spectrometer, ESR, JES FA200, 日本电子 JEOL) 对非均相类芬顿过程所产生的自由基类型进行分析, 采用 DMPO (5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物) 作为捕获剂; 通过投加异丙醇、对苯醌等自由基淬灭剂, 研究 SMX 降解过程中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2\cdot^-$ 对 SMX 降解的贡献。

3) SMX 浓度测定。采用高效液相色谱法 (P230II, 大连依利特分析仪器公司) 测定 SMX 浓度, 色谱柱为 SinoChrom ODS-BPC18 ($250 \text{ mm}\times 4.6 \text{ mm}\times 5 \text{ }\mu\text{m}$), 流速为 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 紫外检测器波长 265 nm, 柱温 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 流动相为 0.1% 甲酸溶液/乙腈 = 70/30 (体积比)。

4) SMX 的去除率 R 按式 (1) 计算。

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中： R 为 SMX 的去除率； C_0 为 SMX 的初始浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； C_t 为 t 时刻的浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同生长温度对催化剂的形态和性能的影响分析

在不同生长温度下，负载于碳毡上的 CuCo-BH 催化剂的 SEM 表征结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出，碳毡上的催化剂负载量受生长温度影响：在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时，碳毡上只有少量的催化剂颗粒成核，晶体生长受限 (图 1(b))，CuCo-BH 催化剂负载量非常低；在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 时，碳毡上生长的 CuCo-BH 催化剂明显增加，几乎完全覆盖碳毡纤维 (图 1(c))；在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时，碳毡上生长的催化剂量与 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 时相比差异性不大 (图 1(d))。

在 $\text{pH}=7.0$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2=15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、无投加其他电解质的反应条件下，不同生长温度下合成的催化剂对 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SMX 降解效果如图 2 所示。将 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成的催化剂用于非均相类芬顿过程中，SMX 的去除效果最差，30 min 内 SMX 的去除率仅为 78.8%；而对于在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成的催化剂，86.2% 的 SMX 可在 10 min 内被去除，30 min 的去除率达到 96.7%；当生长温度进一步上升到 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时，合成的催化剂对 SMX 的去除效果没有显著上升，与 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成的催化剂相比，性能反而略有下降，30 min 内 SMX 的去除率为 94.6%。综合上述结果，确定 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成的催化剂为最优，后续实验均采用 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成的催化剂开展研究。

2.2 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成的催化剂形貌及组成分析

在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 时，负载在碳毡上的催化剂的透射电镜分析结果如图 3 所示，生长在碳毡上的 CuCo-BH 催化剂呈棒状结构，宽度为 $40\sim 115\text{ nm}$ ，长度可达 650 nm 。CuCo-BH 催化剂的棒状结构有利于提高催化剂的比表面积，促进催化反应的进行^[16]。CuCo-BH 催化剂的 XPS 分析结果如图 4 所示。在使用之前，催化剂在 934.68 eV 的结合能值对应于 $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ ，这表明 Cu 是以 Cu^{2+} 的价态存在^[17]；催化剂在 781.06 eV 和 797.31 eV 的结合能值分别对应于 $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Co}2\text{p}_{1/2}$ ，这表明 Co 是以 Co^{2+} 的价态存在^[18]。在反应之后，催化剂在 932.42 eV 的结合能值对应于 $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ ，显示有 Cu^+ 的存在；催化剂在 783.11 eV 的结合能值对应于 $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ ，显示有 Co^{3+} 的存在。CuCo-BH 催化

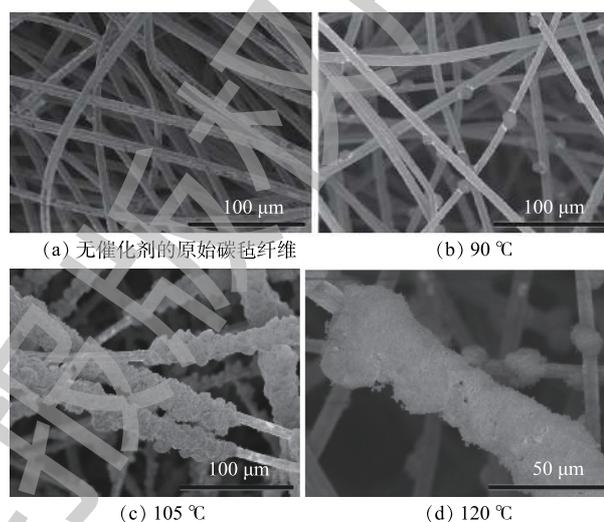


图 1 不同生长温度下负载催化剂后的碳毡纤维 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of carbon felt loaded with the catalyst at different growth temperatures

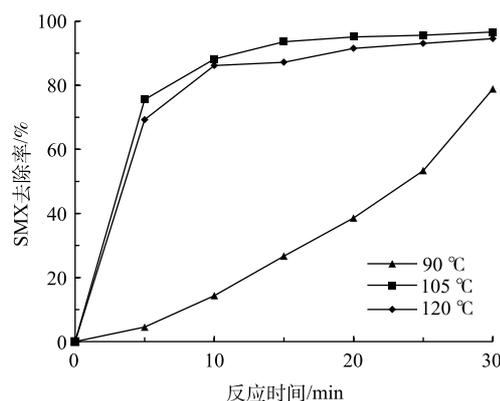


图 2 不同生长温度下合成的催化剂对 SMX 的降解效果对比

Fig. 2 Comparison on the SMX degradations using the synthesized catalyst at different growth temperatures

剂的 XRD 测定结果如图 5 所示, 其衍射峰与 JCPDS(No.74-1057) 和 JCPDS(No.16-0736) 一致, 分别对应 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cu}_7(\text{OH})_{10}\text{F}_4$, 表明该催化剂的主要成分是 Cu 和 Co 的氢氧化物, 并存在少量 CuF_2 杂质, 合成样品衍射峰峰形尖锐, 说明样品的结晶度良好。

2.3 不同反应条件下催化剂对 SMX 的降解效果分析

反应体系的 pH 对于类芬顿催化剂的性能有较大影响, 采用 NaOH 与 H_2SO_4 调节溶液 pH, 考察在 CuCo-BH 非均相类芬顿体系中, 不同 pH (3、5、7、9、11) 对 SMX 降解效果的影响, 反应条件为 $\text{SMX}=3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2=15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、无投加其他电解质。此外, 在不同 pH 反应结束后, 未发现有明显的 pH 变化, 反应后溶液 pH 在设定 $\text{pH}\pm 0.3$ 的范围内, 基本保持稳定。由图 6 中可以看出, 当 $\text{pH}=3$ 时, 30 min 内 SMX 的去除率为 60.7%; 当 $\text{pH}=11$ 时, 30 min 内 SMX 的去除率仅为 33.9%; 而当 $\text{pH}=7$ 时, SMX 在 30 min 内的去除率达到 96.9%; 当 $\text{pH}=9$ 时, SMX 的去除率略低于 $\text{pH}=7$ 。这表明本研究合成的 CuCo-BH 类芬顿催化剂的最佳 $\text{pH}=7$, 从实际应用看, 城市污水及大部分工业废水的 pH 一般在中性范围, 因此, 采用 CuCo-BH 催化剂可以在不进行调节 pH 的条件下进行非均相类芬顿反应, 与传统的芬顿反应相比, 有望节约大量调节 pH 的酸碱。在 $\text{pH}=7$ 、 H_2O_2 浓度为 $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, 对 $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SMX 进行 30 min 的催化降解实验, 测定反应前后溶液 TOC 浓度。结果表明, TOC 的去除率约为 60%。这表明本研究所采用的催化剂及其反应体系能够有效降解 SMX, 并实现其矿化, 这与文献采用 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化剂对 SMX 进行 30 min 的降解实验所得到的矿化程度相接近^[19]。

在 $\text{pH}=3$ 的条件下, 催化剂中金属溶出增加, 导致催化剂中活性组分降低, 从而使得固相催化剂性能下降; 而在 $\text{pH}=11$ 的条件下, H_2O_2 易分解为 H_2O 和 O_2 , 这也将导致催化反应生成的 $\cdot\text{OH}$ 和 O_2^- 等氧化剂减少, 使得 SMX 去除效果降低^[20]。本实验结果与目前报道的含 Cu 双金属催化剂受 pH 的影响结果一致。ZHANG 等^[21] 合成的 Cu-Al 催化剂, 在 $\text{pH}=2$ 的条件下, 几乎对对硝基酚 (4-NP) 没有催化降解效果; 在 $\text{pH}=10.0$ 的条件下, 60 min 内对 4-NP 的降解率只有约 60%; 而在 $\text{pH}=6$ 或 7 的条件下, 60 min 内对 4-NP 的降解率高达 90% 以上。GUO 等^[20] 的研究表明, Co-Cu 双金属催化剂在 $\text{pH}=6.8$ 的条件下对蒽醌类物质的去除效果要远优于 $\text{pH}=4.2$ 和 $\text{pH}=10.4$ 。

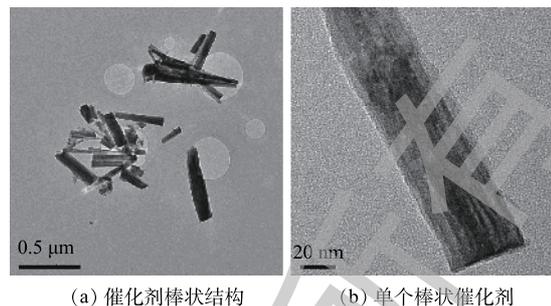


图 3 在生长温度 105°C 下, 负载在碳毡上的催化剂的透射电镜照片

Fig. 3 TEM images of catalyst loaded on the carbon felt fibers at the growth temperature of 105°C

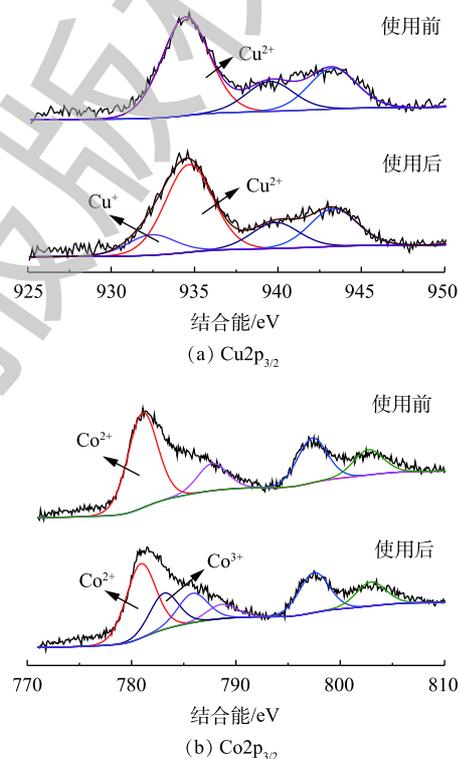


图 4 在生长温度 105°C 下, 对 CuCo-BH 催化剂使用前后的光电子能谱分析

Fig. 4 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of the CuCo-BH catalyst before and after used at the growth temperature of 105°C

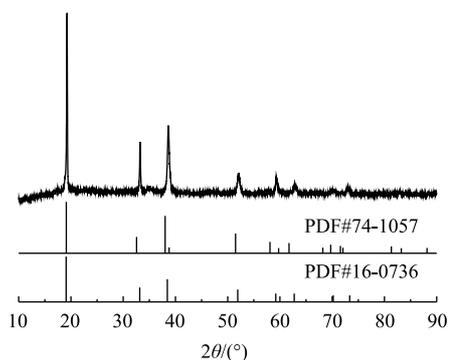


图5 在105 °C生长温度下合成的CuCo-BH催化剂的X射线衍射测定结果

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the CuCo-BH catalyst at the growth temperature of 105 °C

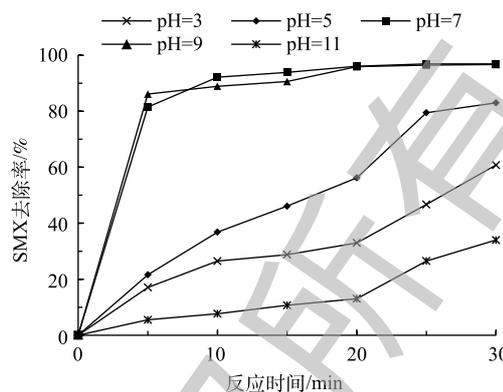


图6 不同pH条件下,采用CuCo-BH催化剂的类芬顿过程对SMX的降解效果

Fig. 6 SMX degradations in the Fenton-like process using the CuCo-BH catalyst under different pH conditions

在pH=7.0、 $H_2O_2=50\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、无投加其他电解质的反应条件下,不同SMX初始浓度对类芬顿反应降解SMX的影响如图7(a)所示。在60 min内,SMX初始浓度即使从 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,类芬顿反应对SMX的去除率均可达100%。当SMX浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在5 min内,其去除率即可达到95%;而当SMX初始浓度为 $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其在5 min内的去除率降低为71%;当SMX的初始浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其在5 min内的去除率仅为57%。在催化剂催化 H_2O_2 产生自由基总量不变的情况下,随着SMX初始浓度提高,去除SMX所需的时间也会相应增加。如图7(b)所示,在不同SMX浓度下,其降解过程符合表观一级反应动力学,当SMX浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,降解反应的表现速率常数最大,为 0.435 min^{-1} ,随着SMX初始浓度增加至 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,表现反应速率常数由 0.435 min^{-1} 降至 0.055 min^{-1} 。MILH等^[22]采用过硫酸盐高级氧化法去除SMX, $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的SMX可在80 min内被完全降解,其降解过程也符合一级反应动力学,反应速率常数为 0.0029 min^{-1} ,拟合相关性系数为 $R^2=0.9929$,与本研究结果一致。MALESIC-ELEFTHERIADOU等^[23]采用光催化氧化方法去除 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ SMX,结果表明,该降解过程遵循一级反应动力学,反应速率常数为 0.015 min^{-1} 。由于实验条件的不同(pH、光照、温度等),难以仅仅从表观速率常数上比较催化剂的优劣,但文献报道的不同高级氧化方法表明,SMX催化降解符合一级反应动力学过程。

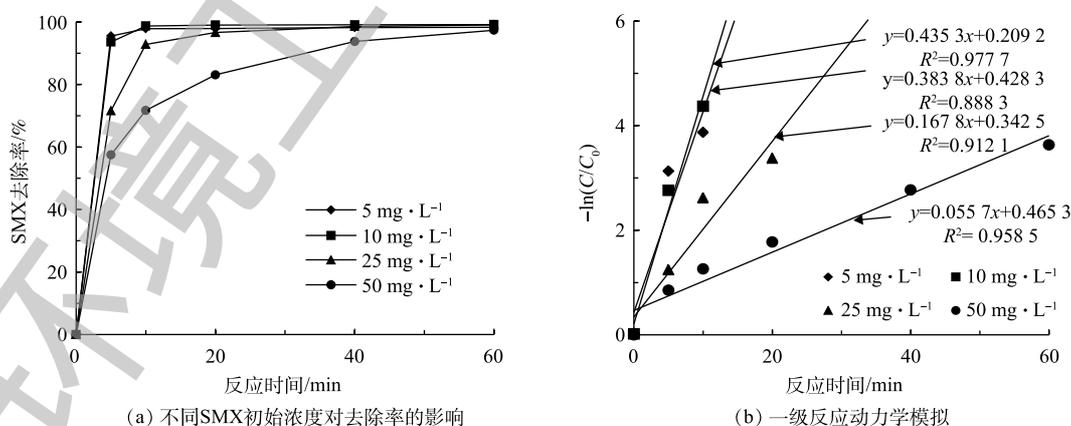


图7 不同SMX初始浓度对类芬顿反应降解SMX的影响和相应一级反应动力学模拟结果

Fig. 7 Effect of initial SMX concentration on the SMX degradation in the Fenton-like process and the fitting results by the first-order kinetics

在 $\text{SMX}=3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=7.0$ 、无投加其他电解质的反应条件下,不同 H_2O_2 浓度对类芬顿反应降解 SMX 的影响结果如图 8 所示,在不加入 H_2O_2 时,SMX 在 30 min 内去除率仅为 8%,这可能是负载催化剂的碳毡对 SMX 的吸附作用引起的。随着 H_2O_2 浓度的增大,SMX 的 30 min 去除率不断提高。当 H_2O_2 浓度为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,30 min 内 SMX 的去除率分别为 79.8% 和 95.1%,这表明 SMX 的降解主要是由于类芬顿催化剂催化 H_2O_2 产生自由基引起的, H_2O_2 浓度的增加导致更多自由基的生成,从而加速了 SMX 的降解。

在 $\text{SMX}=3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2=15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,不同电解质溶液对类芬顿反应降解 SMX 的影响结果如图 9 所示,电解质为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 和 Na_2SO_4 时,SMX 在 30 min 内的去除效果分别为 91.9% 和 80.9%;而当电解质为 Na_2CO_3 时,30 min 内 SMX 去除率仅为 16.8%,这可能是采用 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液时,溶液 pH 可达到 11.0,这使得 SMX 的去除率大大降低。此外, Na_2CO_3 溶于水后,可生成大量的 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} , HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 对 $\cdot\text{OH}$ 有一定的淬灭作用,两者能够反应生成 $\text{CO}_3^{\cdot-}$,从而导致 SMX 去除率的下降^[24],反应如式(2)~式(4)所示。



在 $\text{SMX}=3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2=15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=7$ 、反应时间为 30 min 的条件下,CuCo-BH 类芬顿催化剂循环使用次数对 SMX 去除效果的影响结果如图 10 所示。经过 5 次重复类芬顿反应后,SMX 去除率始终保持在 94% 以上。此外,在本研究中,在 $\text{pH}=7$ 的条件下,反应前后未见有明显的金属催化剂溶出现象,这表明 CuCo-BH 类芬顿催化剂的稳定性能良好。

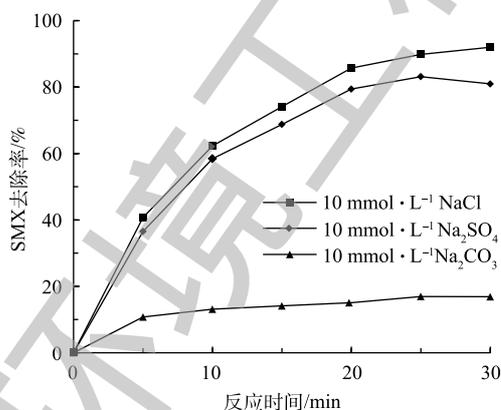


图 9 不同电解质溶液对类芬顿反应降解 SMX 的影响

Fig. 9 Effect of electrolyte solution on the SMX degradation in the Fenton-like process

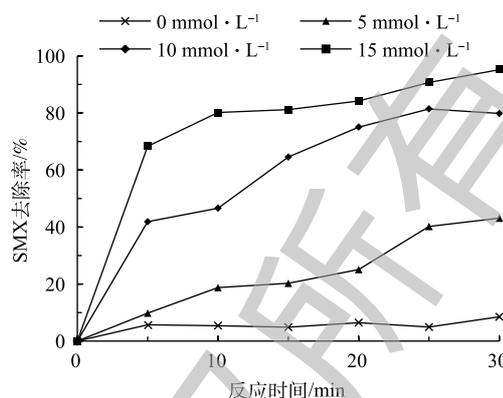


图 8 H_2O_2 浓度对类芬顿反应降解 SMX 的影响

Fig. 8 Effect of H_2O_2 concentration on the SMX degradation in the Fenton-like process

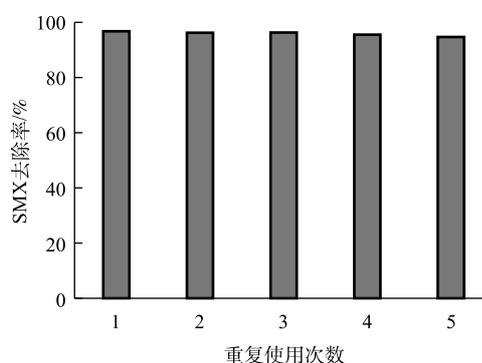


图 10 CuCo-BH 类芬顿催化剂循环使用次数对 SMX 去除效果的影响

Fig. 10 Effect of the repeated times of CuCo-BH catalyst on the SMX degradation in the Fenton-like process

2.4 生成的自由基种类及其作用比较分析

采用 ESR 对 CuCo-BH 催化剂在类芬顿过程中催化 H_2O_2 产生的自由基进行测定, 结果如图 11 所示。在 0 min 时, 没有检测出捕获剂 DMPO 捕获 $\cdot OH$ 和 $O_2^{\cdot -}$ 的特征峰, 在 5 min 后测定出含有强度比为 1:2:2:1 的 4 个光谱信号, 可对应于 DMPO- $\cdot OH$ 加合物的特征峰^[25] (图 11(a)); 强度比为 1:1:1:1 的 4 个光谱信号, 可对应于 DMPO- $O_2^{\cdot -}$ 加合物的特征峰^[26]。这表明在 CuCo-BH 催化剂的催化反应中, 产生了羟基自由基 $\cdot OH$ 和超氧自由基 $O_2^{\cdot -}$ 。为了进一步明确 $\cdot OH$ 和 $O_2^{\cdot -}$ 在 SMX 降解过程中的作用, 采用异丙醇和对苯醌进行自由基的猝灭实验, 反应条件为 $SMX=3\text{ mg}\cdot L^{-1}$ 、 $H_2O_2=15\text{ mmol}\cdot L^{-1}$ 、 $pH=7$ 、无投加其他电解质, 其中, 异丙醇和对苯醌分别为有效的 $\cdot OH$ 淬灭剂和 $O_2^{\cdot -}$ 淬灭剂^[27], 结果如图 12 所示。异丙醇作为 $\cdot OH$ 淬灭剂已经有较多的报道^[27-28], 有研究^[28]表明, 异丙醇与 $\cdot OH$ 的反应非常迅速, 速率常数高达 $1.9\times 10^9\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$, 因此, 在添加异丙醇后, 一旦溶液中生成 $\cdot OH$, 即被异丙醇优先反应而消耗; 当投加 $13\text{ mmol}\cdot L^{-1}$ 的异丙醇时, 对 SMX 的降解有明显的阻碍作用, 5 min 内 SMX 的去除率仅为 31.4%, 而对照实验 ($0\text{ mmol}\cdot L^{-1}$ 异丙醇) 的 SMX 去除率为 68.3%; 当投加 $130\text{ mmol}\cdot L^{-1}$ 的异丙醇时, 极大地阻碍了 SMX 的降解, 30 min 内 SMX 的去除率仅为 43.6%。而当投加 $6\text{ mmol}\cdot L^{-1}$ 和 $12\text{ mmol}\cdot L^{-1}$ 的对苯醌时, 对 SMX 的去除均无明显的阻碍作用,

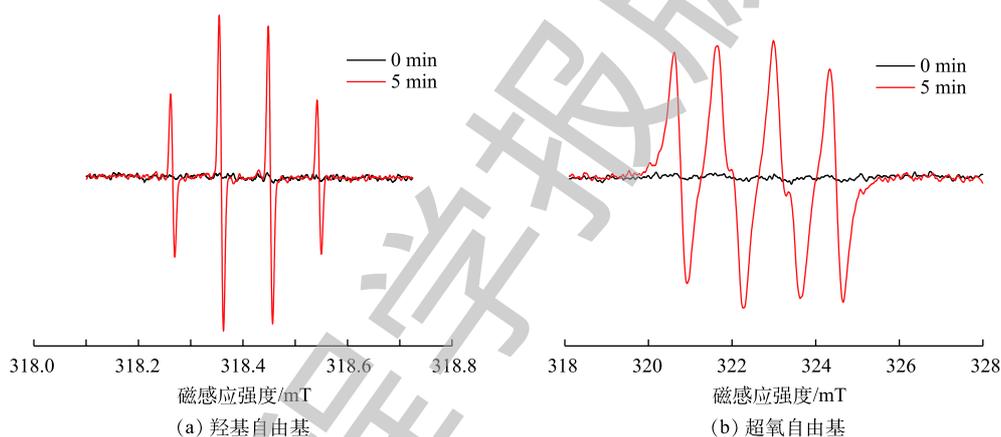


图 11 电子顺磁共振波谱仪对 CuCo-BH 催化剂在类芬顿过程中催化产生的自由基的测定

Fig. 11 Detection of the radicals produced in the Fenton-like process with CuCo-BH catalyst by electron paramagnetic resonance

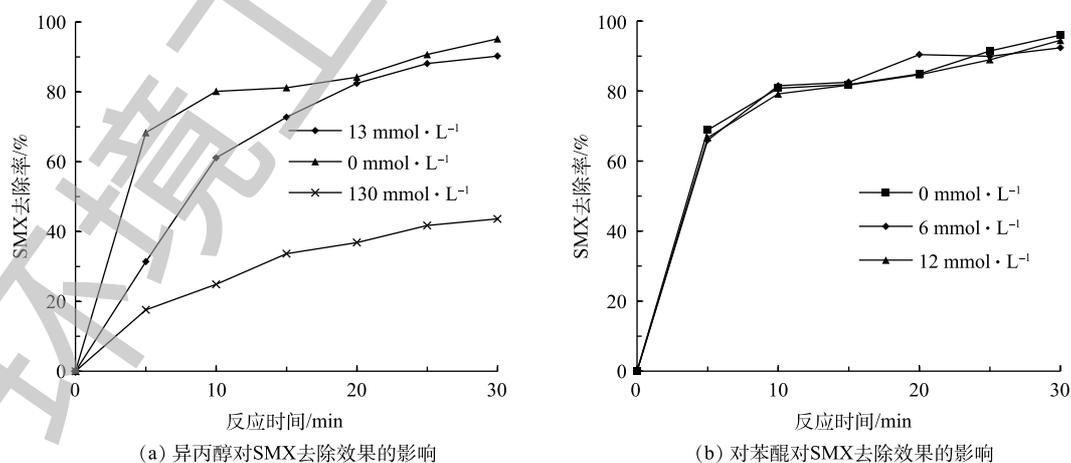
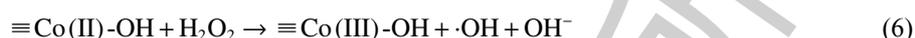


图 12 不同自由基淬灭剂对 SMX 去除效果的影响

Fig. 12 SMX removals in the Fenton-like process with different radical scavengers

即使投加了 $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的对苯醌, 30 min 内 SMX 的去除率仍达到 91.6%。这表明 $\cdot\text{OH}$ 对 SMX 的降解起到了关键的作用。

上述结果表明, $\cdot\text{OH}$ 是 CuCo-BH 类芬顿催化剂催化 H_2O_2 的主要产物。有研究^[29-31]表明, 过渡金属 Cu 和 Co 具有可变价态和优良的氧化还原活性, 其可能的催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$, 进而降解 SMX, 具体反应过程如式(5)~式(9)所示。



与其他高级氧化方法, 如光催化、芬顿氧化等相比, 使用本研究获得的 CuCo-BH 催化剂的非均相类芬顿过程对 SMX 的去除效果更好, 在取得相同的 SMX 去除率的条件下, 反应所需时间更短^[23, 32]。未来可开展实际废水中 SMX 的非均相类芬顿去除实验, 以明确 CuCo-BH 催化剂其在实际废水处理中的应用效果。

3 结论

1) 在 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 生长温度下合成的催化剂为最优, 碳毡上 CuCo-BH 催化剂负载量较好; TEM 表征结果表明, 生长在碳毡上的 CuCo-BH 催化剂呈棒状结构, 宽度为 $40\sim 115 \text{ nm}$, 最大长度可达 650 nm 。XPS 表征结果表明, 催化剂的价态以 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 为主。

2) CuCo-BH 催化剂的最佳使用 $\text{pH}=7$, 在 $\text{SMX}=3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2=15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, SMX 在 30 min 内的去除率达到 96.9%。SMX 的降解主要是由于类芬顿催化剂催化 H_2O_2 产生的羟基自由基引起的, 随着 H_2O_2 浓度逐渐增加, SMX 的去除率有所升高。当电解质溶液为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 和 Na_2SO_4 时, 对 SMX 的去除率影响不大, 但电解质溶液为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液时, SMX 去除率显著降低。

3) ESR 对自由基的测定结果表明, CuCo-BH 催化剂催化 H_2O_2 的反应中产生了 $\cdot\text{OH}$ 和 O_2^- ; 自由基猝灭实验结果表明, $\cdot\text{OH}$ 对 SMX 的降解起到了关键的作用。

参考文献

- [1] WANG J L, ZHUAN R, CHU L B. The occurrence, distribution and degradation of antibiotics by ionizing radiation: An overview[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 646: 1385-1397.
- [2] WANG L, LIU Y, MA J, et al. Rapid degradation of sulphamethoxazole and the further transformation of 3-amino-5-methylisoxazole in a microbial fuel cell[J]. *Water Research*, 2016, 88: 322-328.
- [3] GUO W Q, YIN R L, ZHOU X J, et al. Sulfamethoxazole degradation by ultrasound/ozone oxidation process in water: Kinetics, mechanisms, and pathways[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 22: 182-187.
- [4] BATT A L, BRUCE I B, AGA D S. Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 142(2): 295-302.

- [5] CLARA M, STRENN B, GANS O, et al. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants[J]. *Water Research*, 2005, 39(19): 4797-4807.
- [6] 桑稳姣, 李志轩, 黄明杰. 羟胺强化过渡金属活化过硫酸盐降解磺胺甲恶唑[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(6): 1772-1780.
- [7] HAPESHI E, ACHILLEOS A, VASQUEZ M I, et al. Drugs degrading photocatalytically: Kinetics and mechanisms of ofloxacin and atenolol removal on titania suspensions[J]. *Water Research*, 2010, 44(6): 1737-1746.
- [8] ZHENG Q, ZHANG R J, WANG Y H, et al. Occurrence and distribution of antibiotics in the Beibu Gulf, China: Impacts of river discharge and aquaculture activities[J]. *Marine Environmental Research*, 2012, 78: 26-33.
- [9] RACHE M L, GARCIA A R, ZEA H R, et al. Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst: Kinetics with a model based on the Fermi's equation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 146: 192-200.
- [10] PEREIRA M C, OLIVEIRA L C A, MURAD E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions: A review[J]. *Clay Minerals*, 2012, 47(3): 285-302.
- [11] 吴中杰, 刘国强, 张燕, 等. 类芬顿法脱除高盐废水中有机物工艺研究[J]. *化学工程*, 2017, 45(5): 15-18.
- [12] KIM E J, OH D, LEE C S, et al. Manganese oxide nanorods as a robust Fenton-like catalyst at neutral pH: Crystal phase-dependent behavior[J]. *Catalysis Today*, 2017, 282: 71-76.
- [13] ZHENG C M, YANG C W, CHENG X Z, et al. Specifically enhancement of heterogeneous Fenton-like degradation activities for ofloxacin with synergetic effects of bimetallic Fe-Cu on ordered mesoporous silicon[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 189: 357-365.
- [14] NIE Y L, ZHANG L L, LI Y Y, et al. Enhanced Fenton-like degradation of refractory organic compounds by surface complex formation of LaFeO_3 and H_2O_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 294: 195-200.
- [15] 陈苗, 胡春华, 郭昌胜, 等. 磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的制备及其催化降解水中磺胺甲恶唑研究[J]. *水资源与水工程学报*, 2018, 29(5): 46-52.
- [16] GANIYU S O, HUONG LE T X, BECHELANY M, et al. A hierarchical CoFe-layered double hydroxide modified carbon-felt cathode for heterogeneous electro-Fenton process[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(7): 3655-3666.
- [17] HAN X Y, FANG K G, ZHOU J, et al. Synthesis of higher alcohols over highly dispersed Cu-Fe based catalysts derived from layered double hydroxides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 470: 162-171.
- [18] NAGARAJU G, RAJU G S R, KO Y H, et al. Hierarchical Ni-Co layered double hydroxide nanosheets entrapped on

- conductive textile fibers: A cost-effective and flexible electrode for high-performance pseudocapacitors[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(2): 812-825.
- [19] CHEN H, WANG J. Catalytic ozonation of sulfamethoxazole over $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ composites[J]. *Chemosphere*, 2019, 234: 14-24.
- [20] GUO X X, HU T T, MENG B, et al. Catalytic degradation of anthraquinones-containing H_2O_2 production effluent over layered Co-Cu hydroxides: Defects facilitating hydroxyl radicals generation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118157.
- [21] ZHANG H, LI G, DENG L, et al. Heterogeneous activation of hydrogen peroxide by cysteine intercalated layered double hydroxide for degradation of organic pollutants: Performance and mechanism[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 543: 183-191.
- [22] MILH H, SCHOENAERS B, STESMANS A, et al. Degradation of sulfamethoxazole by heat-activated persulfate oxidation: Elucidation of the degradation mechanism and influence of process parameters[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122234.
- [23] MALESIC-ELEFTHERIADOU N, EVGENIDOU E N, KYZAS G Z, et al. Removal of antibiotics in aqueous media by using new synthesized bio-based poly(ethylene terephthalate)- TiO_2 photocatalysts[J]. *Chemosphere*, 2019, 234: 746-755.
- [24] SONG Y L, QI J Y, TIAN J Y, et al. Construction of Ag/g- C_3N_4 photocatalysts with visible-light photocatalytic activity for sulfamethoxazole degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 341: 547-555.
- [25] WANG H, SU Y, ZHAO H X, et al. Photocatalytic oxidation of aqueous ammonia using atomic single layer graphitic- C_3N_4 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(20): 11984-11990.
- [26] ZHANG H, ZHAO L X, GENG F L, et al. Carbon dots decorated graphitic carbon nitride as an efficient metal-free photocatalyst for phenol degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 180: 656-662.
- [27] HUANG H W, HAN X, LI X W, et al. Fabrication of multiple heterojunctions with tunable visible-light-active photocatalytic reactivity in BiOBr-BiOI full-range composites based on microstructure modulation and band structures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(1): 482-492.
- [28] 戴慧旺, 陈建新, 苗笑增, 等. 醇类对UV-Fenton体系羟基自由基淬灭效率的影响[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(1): 202-209.
- [29] DUAN X, EVANS D G. Layered Double Hydroxides[M]. Berlin: Springer, 2006.
- [30] ZHANG F Z, ZHANG Y, YUE C L, et al. Facile fabrication of spherical architecture of Ni/Al layered double hydroxide based on in situ transformation mechanism[J]. *AIChE Journal*, 2014, 60(12): 4027-4036.

- [31] HONG W, WANG J Q, NIU L Y, et al. Controllable synthesis of CoAl LDH@Ni(OH)₂ nanosheet arrays as binder-free electrode for supercapacitor applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 608: 297-303.
- [32] WANG S X, WANG H B, LIU Y Q, et al. Effective degradation of sulfamethoxazole with Fe²⁺-zeolite/peracetic acid[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 233: 115973.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Degradation of sulfamethoxazole using the heterogeneous Fenton-like catalyst of Cu-Co bimetallic hydroxide

ZENG Yihao¹, CHEN Yunjin², LU Yaobin^{1*}, ZENG Cuiping¹, LIU Guangli¹, LUO Haiping¹, ZHANG Renduo¹

1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China

2. Guangzhou Jingxi Underground Water Purification Plant, Guangzhou 510655, China

*Corresponding author, E-mail: lubin8405@163.com

Abstract Sulfamethoxazole (SMX) is a kind of broad-spectrum antibiotic. Its removal rate is low in the conventional biological treatment of municipal wastewater, and thus it is necessary to develop efficient methods for SMX removal. In this study, Cu-Co bimetal hydroxide heterogeneous (CuCo-BH) catalyst was synthesized on carbon felt by in-situ solvothermal growth method, and then was applied in the heterogeneous Fenton-like process for SMX degradation. The results of SEM, TEM, XPS and XRD showed that the catalyst anisotropically grew on the carbon felt and developed a rod-like structure with the width of 40~115 nm and the maximum length of 650 nm. The CuCo-BH catalyst with good performance was synthesized under the conditions of growth temperature 105 °C and growth time 5 h. At pH=7, H₂O₂=50 mmol·L⁻¹, reaction time of 60 min and initial SMX concentration of 50 mg·L⁻¹, the removal rate of SMX reached 100% using our catalyst. The SMX removal maintained above 94% after the catalyst was recycled for 5 times under the conditions of SMX=3 mg·L⁻¹, H₂O₂=15 mmol·L⁻¹, pH=7, and reaction time of 30 min. The quenching experiments of ·OH and O₂⁻, and electron paramagnetic resonance spectrometer measurements showed that hydroxyl radical played a key role in the degradation of SMX. This study provides a new method for the efficient SMX removal in advanced wastewater treatment.

Keywords bimetallic hydroxide; heterogeneous Fenton-like process; sulfamethoxazole; catalytic mechanism