



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202006148

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

李章良, 张国鑫, 潘文斌. Cu/Zn 非均相 Fenton 催化剂的制备及其对环丙沙星的降解效果[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 806-816.

LI Zhangliang, ZHANG Guoxin, PAN Wenbin. Preparation of Cu/Zn heterogeneous Fenton catalyst and its degradation effect of ciprofloxacin[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(3): 806-816.

Cu/Zn 非均相 Fenton 催化剂的制备及其对环丙沙星的降解效果

李章良^{1,2,3,*}, 张国鑫^{1,4}, 潘文斌⁴

1. 莆田学院环境与生物工程学院, 莆田 351100
2. 福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室, 莆田 351100
3. 生态环境及其信息图谱福建省高等学校重点实验室, 莆田 351100
4. 福州大学环境与资源学院, 福州 350108

第一作者: 李章良(1975—), 男, 硕士, 副教授。研究方向: 污水处理与资源化。E-mail: ptulizhangliang@126.com

*通信作者

摘要 针对传统类 Fenton 法需在低 pH 范围内反应的问题, 通过正交实验对以铜基为核心 Cu/Zn 催化剂的化学共沉淀法制备工艺进行了优化, 并用 XRD、SEM、BET 和 XPS 等测试手段对优选出的催化剂进行了表征; 采用单因素分析法考察了优化出的 Cu/Zn 非均相 Fenton 催化剂对环丙沙星(CIP)的催化降解效果, 并对 CIP 的催化降解中间产物进行了检测, 由此提出了可能的降解路径。结果表明: Cu/Zn 金属盐摩尔比是影响 Cu/Zn 催化剂催化降解 CIP 的主要因素。优化制备的 Cu/Zn 催化剂主要组分是 CuO, 对环丙沙星具有较高的催化活性。在 CIP 浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、Cu/Zn 催化剂投加量为 $3.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 投加量为 $149.55 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 5.0 的条件下, 反应 90 min 时 CIP 降解率达 95.0%。所制备的 Cu/Zn 非均相 Fenton 催化剂能在 pH 为 3.0~7.0 下保持较好的催化反应活性, 且氧化剂 H_2O_2 在反应体系中可达 86.0% 的利用率。Cu/Zn 催化剂具有良好的稳定性和较低的金属离子浸出浓度。通过 LC-MS 分析, 检测出了 CIP 的 4 种催化降解中间产物, 并且发现 CIP 是从·OH 攻击哌嗪环开始降解的。以上结果可为进一步探索 Cu/Zn 非均相芬顿催化剂降解其他类似目标污染物性能影响提供参考。

关键词 非均相 Fenton; 正交实验; Cu/Zn 催化剂; CIP; 降解机理

环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)是一种典型的喹诺酮类抗生素, 其具有喹诺酮和哌嗪环结构^[1]。CIP 在医学上有抗菌性强, 能用来预防畜禽疾病和感染引起的人为性疾病^[2], 其广泛使用对微生物、植物、动物和人类健康构成潜在威胁, 破坏原有环境的生态平衡^[3-4]。目前, 抗生素类废水处理技术主要有生物法、物理法, 化学法等^[5]。但由于抗生素类废水具有杀菌性强的特点, 不易被生物降解, 物理法也只能对污染物进行转移, 不能对其彻底去除^[6]。因而, 寻求高效彻底的治理工艺成为研究热点。

传统 Fenton 法在处理难降解、有毒有害有机物方面具有独特优势^[7], 但其在发挥优势的同

收稿日期: 2020-06-22; 录用日期: 2020-09-04

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2016J01068, 2020J01912); 莆田市科技局项目(2018SP3001, 2018ZP07)

时,自身也存在许多缺陷:需在较低pH下(<4.0)反应,催化剂难分离而无法重复利用;反应体系中外加铁离子会造成溶液色度的增加,且反应后要重新调节pH。这不仅增加了处理成本,还会生成铁泥,给污水处理造成不便^[8]。为了能在更宽的pH范围下提升Fenton活性,充分分离、回收和循环利用催化剂,众多研究已趋于非均相Fenton反应^[9]。非均相Fenton反应体系具有反应条件温和,操作简单,对降解物无选择性,且有处理效率高等优点而被广泛使用^[10]。但非均相铁基芬顿体系在非酸性条件下具有易丧失芬顿活性的缺陷^[11],故诸多研究者已开始关注其他具有芬顿活性的金属离子。有研究发现,金属离子在pH为5.5~9.5时,类芬顿活性顺序为Cu(II)>Cr(III)>Co(II)>Fe(III)>Mn(II)>Ni(II),Cu(II)/H₂O₂体系产生羟基自由基(\cdot OH)能力最强^[12]。Zn²⁺与Cu²⁺有相近离子尺寸和电子环境,且具有Fenton催化活性,因此,添加Zn²⁺与Cu²⁺发挥双金属间协同作用,可以提高催化剂的活性,同时可减少金属离子溶出^[13]。

本研究采用化学共沉淀法制备以Cu为核心元素、掺杂Zn元素的非均相铜基催化剂,通过正交实验研究了Cu/Zn金属盐投加比例、模板剂葡萄糖添加量、反应液pH、焙烧温度等因素对催化剂催化降解CIP的影响;利用XRD、SEM、BET、XPS等表征手段对优选出的Cu/Zn催化剂进行分析表征,探讨了Zn掺杂元素对Cu/Zn催化剂的催化性能影响;考察了Cu/Zn催化剂投加量、H₂O₂投加量、溶液初始pH等对CIP的最优条件,同时研究了反应体系的H₂O₂消耗量和 \cdot OH生成量,最后探讨了非均相铜基催化剂对CIP的降解机理。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

CIP标准品,购自阿拉丁;乙腈(HPLC)、甲酸(HPLC)、无水乙醇(AR)均购自天津市科密欧化学试剂有限公司;硝酸铜、硝酸锌、硫酸钛、硫酸、邻苯二甲酸氢钾、香豆素、磷酸二氢钾、氢氧化钠、30% H₂O₂、无水葡萄糖均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

高效液相色谱仪(LC1100,美国安捷伦);扫描电子显微镜(SU-8010,日本日立);X射线衍射仪(XRD-6100,日本岛津);BET(Quantachrome Instruments Quadrasorb EVO,美国);XPS(ESCALAB 250Xi,美国赛默飞世尔科技公司);ICP-MS(ThermoFisher X SERIES II,美国);LC-MS(waters 2996, waters micromass-ZQ,美国);马弗炉(德国Nabertherm);电热恒温鼓风干燥箱(DHG-92468,上海精宏实验设备有限公司);原子荧光光谱仪(AF-640);pH计(STARTER5000,美国奥豪斯);多头磁力加热搅拌器(HJ-4,常州国华电器有限公司);三频数控超声波清洗器(KQ-500VDE,昆山市超声仪器有限公司)。

1.2 非均相铜基催化剂的制备

1)非均相铜基催化剂的制备。分别称取一定量Cu(NO₃)₂·3H₂O和Zn(NO₃)₂·6H₂O,溶解到100 mL蒸馏水中,将双金属盐混合液搅拌10 min至其溶解均匀,加入模板剂无水葡萄糖。在持续搅拌的同时,将3.33 mol·L⁻¹的NaOH逐滴加到混合液中,控制悬浊液pH,将得到的沉淀液继续搅拌20 min后超声10 min,在室温下静置3 h,使用无水乙醇和蒸馏水离心洗涤至上清液为中性,将离心洗涤后的样品在60 °C下干燥12 h。最后将烘干研磨后的样品分别在300、500、700 °C的马弗炉里煅烧2 h,制得的非均相铜基催化剂。

2)正交实验方案设计。实验过程中发现制备出催化性能较优的催化剂受到多种实验条件的影响。因此,利用正交实验探讨了非均相铜基催化剂制备过程中的Cu/Zn金属盐摩尔比、模板剂葡萄糖添加量、反应液pH、焙烧温度等条件对制备出的催化剂催化降解CIP的影响,正交实验条件如表1所示。

1.3 实验方法

以优选出的 Cu/Zn 催化剂与 30% H₂O₂ 进行非均相 Fenton 反应降解 CIP。在室温下, 准确移取浓度为 20 mg·L⁻¹ 的 CIP 溶液 100 mL 至 250 mL 锥形瓶中, 用 NaOH 溶液或稀 H₂SO₄ 调节 pH。加入适量 Cu/Zn 催化剂, 吸附平衡后加入 30% H₂O₂, 控制搅拌速度为 250 r·min⁻¹, 每隔 15 min 取样, 经 0.22 μm 滤膜过滤后, 用 HPLC 测定反应液中 CIP 的剩余浓度。实验结果均通过 3 次平行实验取平均值。

1.4 分析方法

1) CIP 的 HPLC 分析。CIP 浓度检测采用 LC1100 高效液相色谱仪。色谱分离条件为 Promosil C18 色谱柱 (4.6 mm×150 mm, 5 μm), 流动相为乙腈: 0.2% 甲酸水溶液=17:83, 检测波长为 277 nm, 流速为 1 mL·min⁻¹, 色谱柱温度为 30 °C, 进样量设定为 20 μL。

2) H₂O₂ 消耗量测定。取经 0.22 μm 滤膜过滤后的上清液 1 mL 置于 25 mL 具塞比色管中, 将 1 mL 的 0.1 mol·L⁻¹ 的 Ti(SO₄)₂ 溶液、1 mL 的 2 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 溶液依次加入比色管中, 然后准确加入去离子水 10 mL, 充分振荡, 显色 5 min 后在 400 nm 处测其吸光度^[14], 得到 H₂O₂ 浓度与吸光度的标准曲线为 $y=0.0115x+0.7088 (R^2=0.9986)$, 其中 x 为 H₂O₂ 浓度, y 为吸光度。

3) ·OH 产生量测定。采用荧光光谱法测定。以香豆素作为探针分子, 捕获·OH 生成具有强大荧光特性的 7-羟基香豆素。将 pH 为 7.2 的缓冲液 0.5 mL 和 0.1 mol·L⁻¹ 香豆素溶液 50 mL 混合均匀, 分别取不同时刻反应液 5 mL 与上述溶液混合, 置于封闭空间中, 用紫外灯照射及磁力搅拌 5 min 后, 置于荧光光谱仪测量其荧光度, 由标准曲线得出反应体系·OH 的浓度 ($C_{\text{OH}}=1.58 \times I_{460} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[10])。荧光检测的激发波长为 345 nm, 发射波长为 460 nm, 积分时间为 1 s。

4) LC-MS 分析。采用 LC-MS 检测中间产物: C18 色谱柱 (安捷伦 poroshell 120 EC-C18 2.7 μm 4.6 mm×100 mm)。流动相为乙腈/0.2% 甲酸水溶液=17:83, 离子源是大气压电离源, 流速 1 mL·min⁻¹, 进样杆温度为 35 °C, DAD 检测器, 高分辨质谱为 ESI 源 (Q-Exactive Thermofishe)。

2 结果与讨论

2.1 正交实验

表 2 显示了正交实验结果。在室温下, 当 CIP 浓度为 20 mg·L⁻¹、溶液初始 pH 为 5.0、催化剂投加量为 3.0 g·L⁻¹ 时, 在吸附平衡 30 min 后投加 H₂O₂ 为 149.55 mmol·L⁻¹ 条件下反应 60 min。由表 2 可知, A 是影响催化降解 CIP 的主要因素, 其次是 B, 再次是 C, 而 D 影响最小, 制备非均相铜基催化剂的最佳方案: A 为 10:3、B 为 0.02 mol、C 为 5.0、D 为 700 °C。后续所有实验的催化剂均采用此条件下所制

表 1 正交实验因素及水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	因素			
	A(Cu/Zn 金属盐摩尔比)	B(模板剂添加量)/(mol·L ⁻¹)	C(反应液 pH)	D(焙烧温度)/°C
1	10:1	0.01	3.5	300
2	10:2	0.02	5.0	500
3	10:3	0.03	7.0	700

表 2 正交实验结果与极差分析

Table 2 Results of the orthogonal experiment and range analysis

实验号	因素				CIP 降解率/%
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	82.3
2	1	2	2	2	91.0
3	1	3	3	3	65.4
4	2	1	2	3	77.2
5	2	2	3	1	56.6
6	2	3	1	2	22.1
7	3	1	3	2	69.3
8	3	2	1	3	87.4
9	3	3	2	1	84.5
K_{1j}	79.57	76.27	63.93	74.47	
K_{2j}	51.97	78.33	84.23	60.80	
K_{3j}	80.4	57.33	63.77	76.67	
R_j	28.43	21.00	20.46	15.87	

备, 并命名为 Cu/Zn 催化剂。

2.2 催化剂的表征

1) XRD 分析。图 1 为化学共沉淀法制备 Cu/Zn 催化剂的 XRD 图。由图 1 可知, 催化剂在 2θ 为 32.508° 、 35.543° 、 38.708° 、 48.716° 、 53.49° 、 58.27° 、 61.35° 、 66.57° 、 68.12° 等位置出现的特征衍射峰与 CuO(PDF NO.48-1 548) 相一致, 分别对应 CuO 的 (110)、(11-1)、(111)、(20-2)、(020)、(202)、(11-3)、(31-1)、(220) 晶面^[15], 这表明所制备的 Cu/Zn 催化剂主要成分为 CuO。

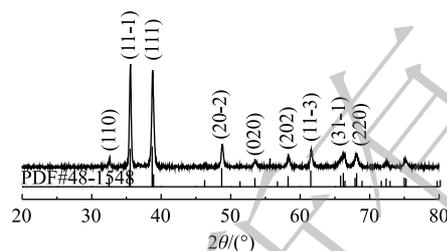


图 1 Cu/Zn 催化剂的 XRD 图
Fig. 1 XRD pattern of Cu/Zn catalyst

2) SEM 分析。图 2 为 Cu/Zn 催化剂的 SEM 图。由图 2 可见, 催化剂大部分是由直径约 50 nm 的小椭圆形颗粒构成, 也有小部分颗粒粒径达到 200 nm, 整个样品颗粒均匀分布。由图 2(a) 可知, 当放大倍数为 15 000 时催化剂出现小部分片状团聚, 小颗粒之间连接不紧密, 狭缝孔明显。由图 2(b) 可知, 当放大倍数为 60 000 时催化剂表面附着有小白点形式的微小纳米颗粒。分析其可能原因是, 在模板剂葡萄糖的作用下, 形成了良好的胶束, 使添加的元素 Zn 能够附着于材料表面^[16], 加速了铜基催化剂的协同作用。

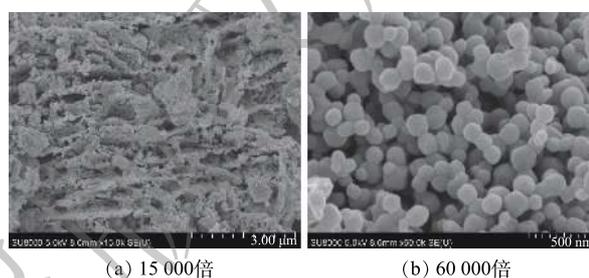


图 2 Cu/Zn 催化剂的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of Cu/Zn catalyst

3) BET 分析。图 3 为 Cu/Zn 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线和孔结构分布图。根据国际纯粹与应用化学联合会的分类标准, Cu/Zn 催化剂的吸附等温线属于 III 类, 吸附等温线显示了催化剂具有介孔结构。由图 3 还可以看到, 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线出现了明显的狭长 H3 型滞后环。滞后环的吸附分支在相对高压下没有明显的极限吸附量, 且吸附量随压力增加而呈递增趋势, 可能是裂隙孔或堆积孔, 而这多出现在有狭长裂口孔状结构的片层材料里, 即颗粒堆积而形成的狭缝

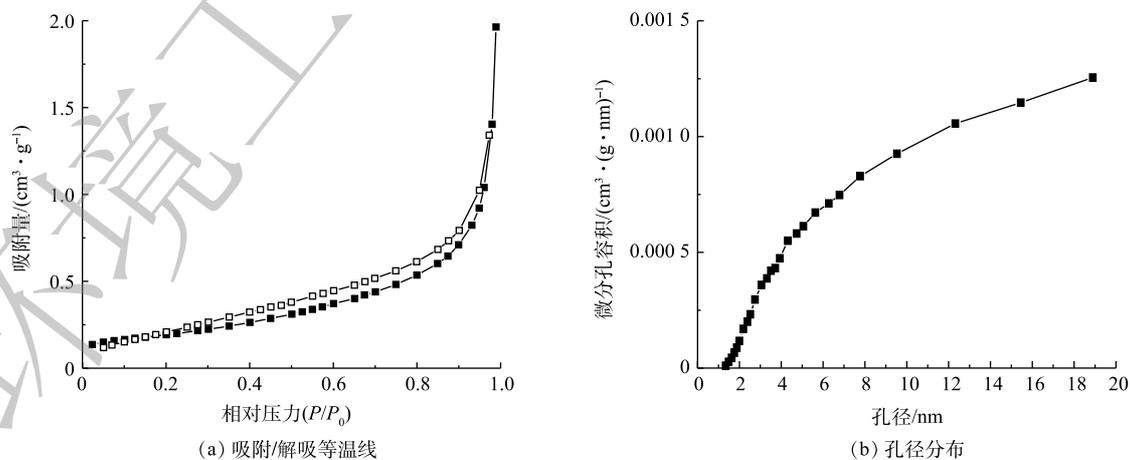


图 3 Cu/Zn 催化剂的 N_2 吸附/解吸等温线及孔径分布

Fig. 3 N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of Cu/Zn catalyst

孔,这与催化剂的SEM图(图2(a))相吻合^[17]。Cu/Zn催化剂孔径分布曲线图进一步说明了材料是均匀的介孔材料,孔径大小大部分位于2~8 nm。

Cu/Zn催化剂的比表面积为 $0.739 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、总孔容为 $0.003 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、中孔孔容为 $0.0029 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、平均孔径为3.414 nm,属于中孔。

4) XPS分析。图4为Cu/Zn催化剂的XPS图。图4(a)为Cu/Zn催化剂全谱扫描图,说明了催化剂中存在Cu、Zn、O、C的4种元素。其中,图4(b)在结合能为934 eV的Cu2p_{3/2}轨道峰拟合成结合能为933.57 eV的还原态Cu⁺和结合能为935.06 eV的氧化态Cu²⁺,通过计算可得,Cu⁺/Cu²⁺值为3.39^[18]。这说明催化剂中含量较多的Cu⁺可催化H₂O₂分解产生·OH,而存在的Cu²⁺可与H₂O₂反应生成Cu⁺,达到Cu⁺/Cu²⁺高效循环,其反应方程如式(1)~式(3)所示。



图4(c)为Zn元素在结合能为1 021.5 eV和1 045.0 eV位置出现的2个峰,分别对应Zn2p_{3/2}和Zn2p_{1/2},表明锌元素以Zn²⁺形式与O结合,在催化剂表面有ZnO存在,少量的Zn掺杂能够调控表面氧空穴从而间接影响·OH的产生^[19-20]。图4(d)为O1s轨道峰,结合能为530.1 eV为晶格氧,其能

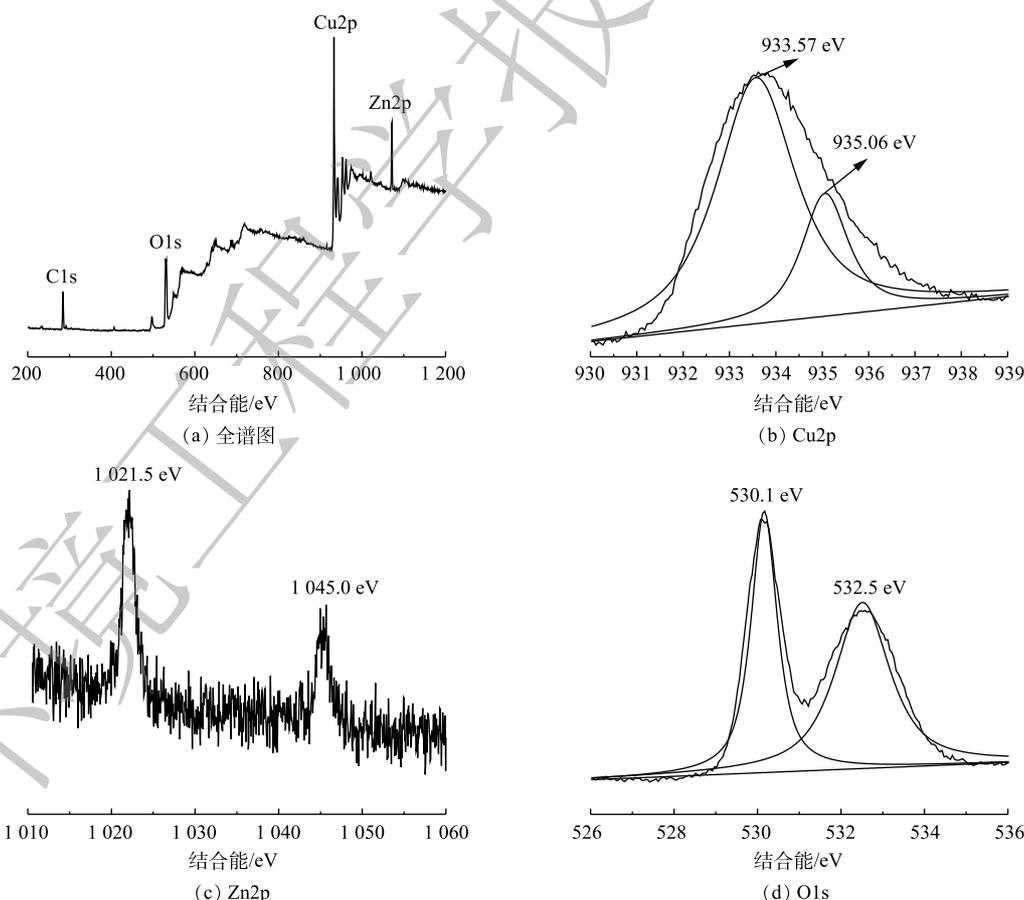


图4 Cu/Zn催化剂的XPS图

Fig. 4 XPS spectra of Cu/Zn catalyst

够使金属氧化物被还原较高价态,从而促进氧化还原反应进行;532.5 eV处的峰为表面氧,表面氧可以吸附氧气从而捕捉电子产生更多的 $\cdot\text{OH}$,达到降解CIP的目的^[19]。

2.3 Cu/Zn催化剂与Cu催化剂降解效果对比

图5为相同条件下制备的Cu/Zn催化剂和Cu催化剂对CIP催化降解效果对比。实验条件:室温下,当CIP浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶液初始pH为5.0、催化剂投加量为 $3.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在吸附平衡30 min后投加 H_2O_2 为 $149.55\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由图5可知,反应120 min时,Cu/Zn催化剂和Cu催化剂对CIP的降解趋于缓慢,降解率分别为95.0%和81.9%;从整个反应过程看,反应进行30 min时,Cu/Zn催化剂对CIP的降解率为80.6%,而Cu催化剂仅降解63.7%的CIP。结果表明,与Cu催化剂相比,在掺杂Zn元素后的Cu/Zn催化剂不仅引入了新的活性位点,且双金属可协同活化 H_2O_2 会产生更多的 $\cdot\text{OH}$,可显著提高对CIP的催化降解性能。

2.4 Cu/Zn催化剂催化降解CIP的影响因素

1) Cu/Zn催化剂投加量的影响。在室温下,当CIP浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶液初始pH为5.0时,Cu/Zn催化剂投加量分别为 0.5 、 1.0 、 2.0 、 $3.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,吸附平衡后投加 H_2O_2 为 $149.55\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,在此条件下考察催化剂投加量对CIP降解效果(图6)。由图6可知,催化剂吸附量在10.0%~20.0%,反应体系中CIP的降解率随着催化剂投加量的增加而呈递增趋势。当反应时间为15 min时,明显发现催化剂投加量为 $3.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 对CIP的降解效果最佳(70.5%),其降解率约为投加量 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的7倍,投加量 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的2.8倍,投加量 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的1.75倍;当反应时间为60 min时,催化剂投加量为 $3.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对CIP的降解率达92.0%,而当其投加量为 2.0 、 1.0 、 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的降解率分别为77.6%、48.5%、24.6%;当反应时间为90 min时,催化剂投加量为 $3.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其对CIP的降解率分别为95.0%和87.0%,而投加量为 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时对CIP的降解率为60.0%和35.0%。这说明随着催化剂投加量的增加,提供了更多的表面活性位点,可以在短时间内与 H_2O_2 反应生成更多的 $\cdot\text{OH}$,加速了氧化降解CIP。此后继续增加反应时间,催化剂投加量为 $3.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 对CIP的降解率不变。因此,选择催化剂投加量为 $3.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在90 min内CIP可完成催化降解。

2) H_2O_2 投加量的影响。非均相Fenton反应的基本原理是催化剂与 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 来对目标污染物进行氧化降解,因此, H_2O_2 投加量将会直接影响到 $\cdot\text{OH}$ 的产生速率,进而影响降解CIP的效率^[21]。在室温下,反应器中CIP浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,调节溶液初始pH为5.0,投加Cu/Zn催化剂为 $3.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,吸附平衡后 H_2O_2 投加

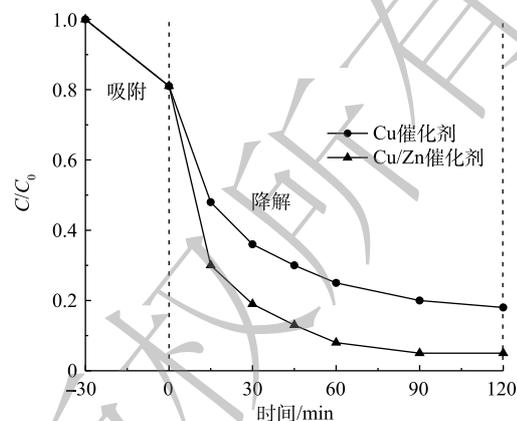


图5 不同催化剂对CIP降解效果的影响

Fig. 5 Effect of different catalysts on the degradation of CIP

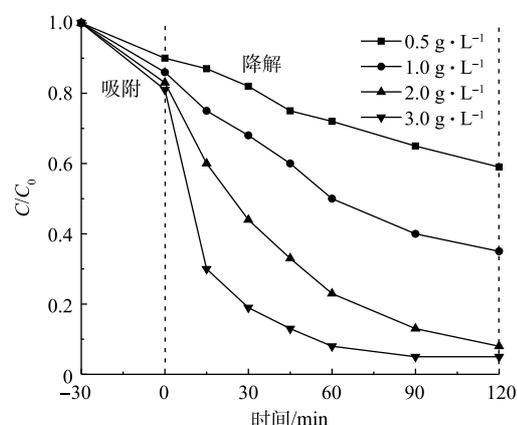


图6 Cu/Zn催化剂投加量对CIP降解效果的影响

Fig. 6 Effect of Cu/Zn catalyst dosage on the degradation of CIP

量分别为 49.85、99.70、149.55、199.40 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，在此条件下考察 H_2O_2 投加量对 CIP 降解效果 (图 7)。由图 7 可知，CIP 的降解率在 30 min 内随 H_2O_2 投加量的增加而增大；但随着反应时间继续增加 (>30 min)，投加量为 199.40 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 对 CIP 的降解率迅速放缓，低于投加量为 149.55 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的降解率。反应体系在 30 min 内均能大部分的降解 CIP 是由于催化剂能与足量的 H_2O_2 反应，短时间内产生大量的 $\cdot\text{OH}$ 来降解 CIP；但当投加量提高到 199.40 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 且反应时间大于 30 min 后，因 H_2O_2 浓度过大会与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成氧化能力小得多的 $\text{HO}_2\cdot$ ，甚至还会使 H_2O_2 无效分解为 H_2O 和 O_2 [22]。因此，本实验选择 H_2O_2 投加量为 149.55 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3) 溶液初始 pH 的影响。在室温下，反应器中 CIP 浓度为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，调节溶液初始 pH 分别为 3.0、5.0、7.0、9.0、11.0，Cu/Zn 催化剂投加量为 3.0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，吸附平衡后分别投加 H_2O_2 为 149.55 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，在此条件下考察溶液初始 pH 对 CIP 降解效果 (图 8)。由图 8 可知，pH 为 3.0、5.0 的反应体系时，CIP 降解曲线差异较小，说明这 2 种反应体系中 CIP 降解率较为一致。但由图 8 中也可以看出，随着 pH 增大，CIP 的降解率呈降低趋势。当反应时间为 90 min 时，pH 为 3.0、5.0、7.0、9.0 和 11.0 各反应体系对 CIP 降解率分别为 93.2%、95.0%、82.3%、69.4%、45.2%。这是因为反应体系 $\text{pH}>7.0$ 时影响了 CIP 的水解形态，导致其降解率会显著降低，且 H_2O_2 也容易分解成 O_2 和 H_2O ，导致其生成 $\cdot\text{OH}$ 速率降低 [23]；继续增加反应时间，pH 为 3.0、5.0 的反应体系对 CIP 降解率趋于不变，而 pH 为 7.0、9.0 和 11.0 反应体系的降解率分别为 86.4%、76.2%、50.6%。由于不同的目标污染物降解有各自特定的 pH，但与传统 Fenton 法相比，本实验结果说明了 Cu/Zn 催化剂能在 pH 为 3.0~7.0 时达到较好降解率。考虑到实际应用的可行性，选择溶液初始 pH 为 5.0。

2.5 降解过程 H_2O_2 的消耗量与 $\cdot\text{OH}$ 产生量

为了分析反应体系中 H_2O_2 消耗量及 $\cdot\text{OH}$ 产生量，采用钛盐分光光度法测定了反应体系 H_2O_2 消耗量，以香豆素作为探针，使用荧光光度法测定了体系中 $\cdot\text{OH}$ 的产生量。在室温下，CIP 浓度为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶液初始 pH 为 5.0、催化剂 Cu/Zn 投加量为 3.0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附平衡后 H_2O_2 投加量为 149.55 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下，分析降解过程中 H_2O_2 的消耗量和 $\cdot\text{OH}$ 产生量 (图 9)。由图 9 可知，在反应 30 min 时， H_2O_2 实际消耗了 63.0%，即消耗了 94.2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 ，此刻产生了 81.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\cdot\text{OH}$ ， H_2O_2 利用率达到了 86.0%；当反应 60 min 时， H_2O_2 实际消耗了 81.0%，即消耗了 121.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 ，此刻产生了 74.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\cdot\text{OH}$ ， H_2O_2 利用率达到了 61.1%。由图 7 可知，当反应体系进行到 60 min 时，CIP 的降解率已达 92.0%，即此时反应体系中 H_2O_2 消耗 81.0% 就能去除大

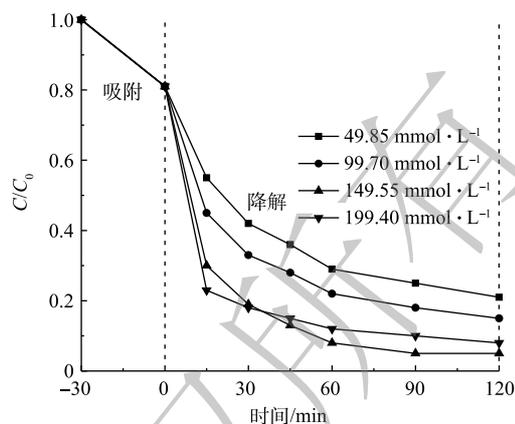


图 7 H_2O_2 投加量对 CIP 降解效果的影响

Fig. 7 Effect of H_2O_2 dosage on the degradation of CIP

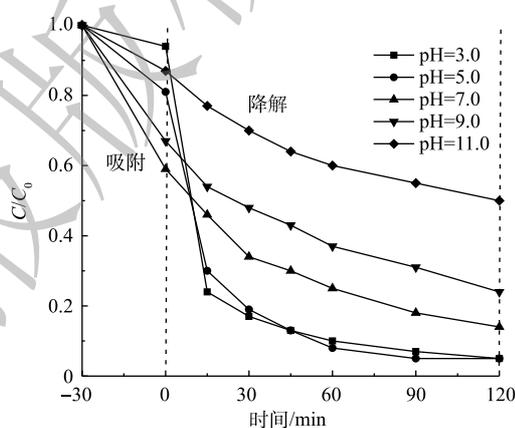


图 8 溶液初始 pH 对 CIP 降解效果的影响

Fig. 8 Effect of initial pH of solution on the degradation of CIP

部分的CIP, 而反应体系继续进行时 (>60 min) 还有 H_2O_2 消耗及 $\cdot\text{OH}$ 产生是为了降解 CIP 的中间产物, 使其最终降解为 CO_2 和 H_2O 等。传统 Fenton 反应体系能达到 10%~60% 的 H_2O_2 利用率, 而本实验最大能达到 86.0% 的 H_2O_2 利用率, 这说明本研究制备的 Cu/Zn 催化剂在反应体系中能高效催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$, 从而可快速地降解 CIP。

2.6 Cu/Zn 催化剂的稳定性

反应过程中金属离子的溶出是评价催化剂稳定性的一个重要因素。通过 ICP-MS 分析反应进行到 30、60、90、120 min 时体系中金属离子溶出浓度, 不同反应时溶出总铜浓度几乎保持不变, 稳定在 $2.6\sim 2.9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 这显著低于已有研究^[24]中高达 $17\sim 200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的总铜浓度; 溶出锌离子浓度未检出。这可能是因为 Cu/Zn 催化剂经过高温焙烧后晶粒粒径变小, 其比表面积增大, CuO 与 ZnO 协同作用增强, 使催化剂的稳定性提高, 故不易于溶出^[25]。上述结果表明, Cu/Zn 催化剂具有良好的稳定性, 在反应过程中金属离子的溶出量较低。

2.7 CIP 降解机理

Cu/Zn 催化剂与 H_2O_2 反应产生具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, 其通过攻击 CIP 导致化学键的断裂, 从而生成短链羧酸, 最终降解为 CO_2 、 H_2O 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 等。在 CIP 氧化过程中, 通过 LC-MS 谱图 (30 min) 检测出 4 种中间降解产物 (A1、A2、A3、A4), 其详细检测结果见表 3。根据 HPLC 实验结果可知, CIP 出峰时间 t_R 为 1.68 min, m/z 为 332, 其主要质谱特征碎片为 $m/z=314$ (对应于 CIP 的 1 个 H_2O 损失)、 $m/z=288$ (对应于 CIP 的 COO^- 损失)、且还出现了含量较少的 $m/z=245$ (对应于 CIP 的哌嗪环断裂) 和 $m/z=231$ (对应于环丙基环脱落)^[26]。

基于表 3 提出的合理降解路径是: 官能团的可氧化次序为哌嗪环>苯环>吡啶酮环^[27], 结合 AN 等^[28]对 CIP 分子前线电子密度的计算, 且哌嗪环是 CIP 分子结构的活性中心, 因此, CIP 的氧化分解主要发生在哌嗪环上; CIP 的哌嗪环被 $\cdot\text{OH}$ 攻击导致 C—C 键断裂, 即哌嗪环开环, 之后继续被 $\cdot\text{OH}$ 氧化并醛基化, 生成双醛基衍生物, 该物质上的醛基易被 $\cdot\text{OH}$ 氧化, 损失一个甲醛后生成 A2^[29]; A2 的 N1 在损失了仲胺氮基后生成 A3; 产物 A4 为 CIP 中哌嗪环侧链被完全氧化, 最后只剩下氨基, 是被 $\cdot\text{OH}$ 多次攻击的结果^[30]; A4 经过 C—F 键的断裂和进一步氧化转化成 A1, 最终 A1 在持续攻击下而被完全矿化成 CO_2 和 H_2O 等小分子物质, CHONG 等^[31]也报道了相似的 CIP 降解路径。

根据以上结果, 在 Cu/Zn 与 H_2O_2 反应体系中 CIP 可能存在的降解路径如图 10 所示。

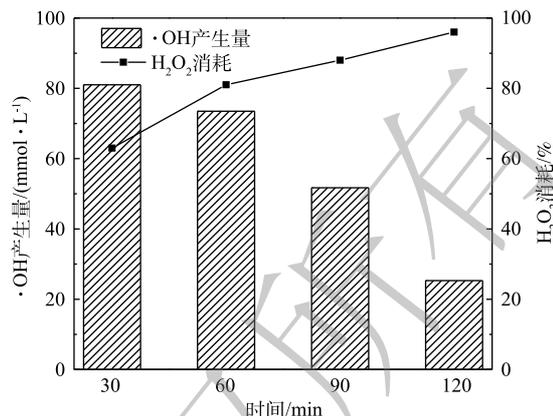


图 9 H_2O_2 消耗量与 $\cdot\text{OH}$ 产生量

Fig. 9 H_2O_2 consumption and OH production

表 3 CIP 降解产物 LC-MS 检测结果

Table 3 LC-MS detection results of CIP degradation products

可能物质	出峰时间/min	质荷比 m/z	化学式
CIP	1.680	332	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$
A1	1.462	236	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$
A2	3.382	334	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{FN}_3\text{O}_4$
A3	3.556	291	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{FN}_2\text{O}_4$
A4	3.731	263	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{FN}_2\text{O}_3$

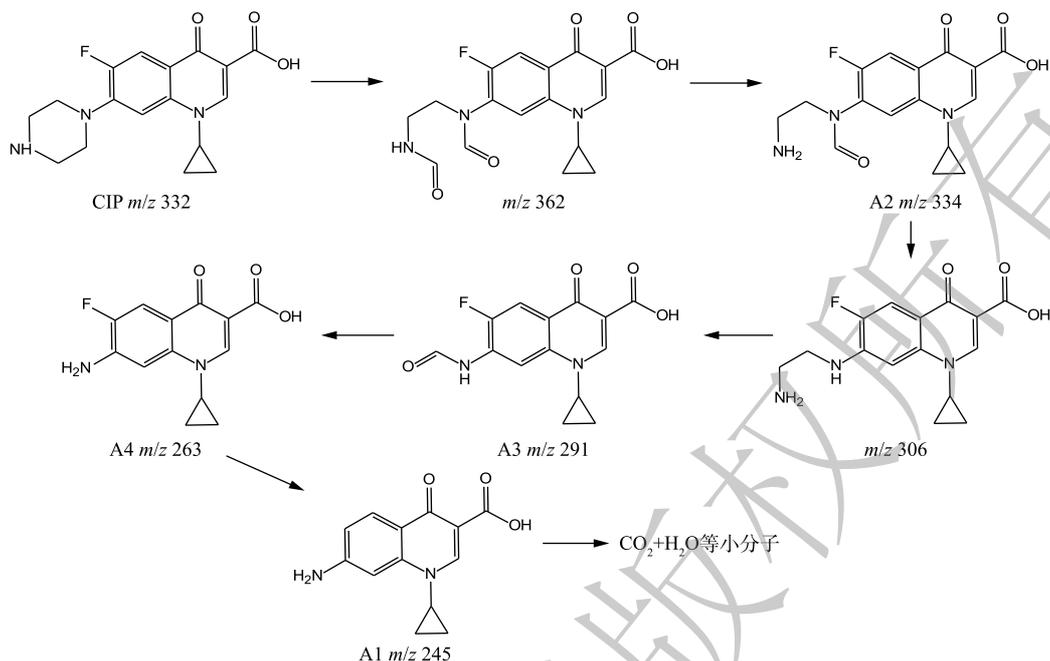


图 10 CIP 在 Cu/Zn 催化剂与 H₂O₂ 反应体系中可能的降解路径

Fig. 10 Possible pathway of CIP degradation in the reaction system of Cu/Zn catalyst and H₂O₂

3 结论

1) Cu/Zn 催化剂主要是由 CuO 组成的介孔材料, 具有较好的结晶度及均匀的颗粒状表面形貌, 比表面积为 $0.739 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、总孔容为 $0.003 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、中孔孔容为 $0.0029 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、平均孔径为 3.414 nm 。

2) 采用浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CIP 作为目标污染物, 在初始溶液 pH 为 5.0、催化剂投加量为 $3.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、H₂O₂ 投加量为 $149.55 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 最适条件下, Cu/Zn 催化剂具有良好的催化性能; 在反应进行到 30 min 时, 产生了 $81.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\cdot\text{OH}$, H₂O₂ 利用率可达 86.0%; 当反应时间为 90 min 时对 CIP 的降解率为 95.0%; Cu/Zn 催化剂具有良好的稳定性。

3) Cu/Zn 催化剂能在 pH 为 3.0~7.0 时保持较好的非均相 Fenton 反应效果, 解决了传统 Fenton 催化剂在非酸性条件下催化活性较低的局限。

4) 在 CIP 氧化 30 min 时, 通过 LC-MS 检测出 4 种中间降解产物 (A1、A2、A3、A4), 其出峰时间分别为 1.462、3.382、3.556、3.731 min, 其对应的化合物分子式分别为 C₁₃H₁₂N₂O₃、C₁₆H₁₆FN₃O₄、C₁₄H₁₁FN₂O₄、C₁₃H₁₁FN₂O₃。

参考文献

- [1] GE L K, NA G S, ZHANG S Y, et al. New insights into the aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: Direct photodegradation, hydroxyl-radical oxidation, and antibacterial activity changes[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 527-528: 12-17.
- [2] DORER C, VOGT C, NEU T R, et al. Characterization of toluene and ethylbenzene biodegradation under nitrate-, iron(III)- and manganese(IV)-reducing conditions by compound-specific isotope analysis[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 211: 271-281.
- [3] LIU X, STEELE J C, MENG X Z. Usage, residue, and human health risk of antibiotics in Chinese aquaculture: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 161-169.

- [4] LIU J, TAN L M, WANG J, et al. Complete biodegradation of chlorpyrifos by engineered *Pseudomonas putida* cells expressing surface-immobilized laccases[J]. *Chemosphere*, 2016, 157: 200-207.
- [5] 张昱, 唐妹, 田哲, 等. 制药废水中抗生素的去除技术研究进展[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(1): 1-14.
- [6] LIANG Z J, ZHAO Z W, SUN T Y, et al. Adsorption of quinolone antibiotics in spherical mesoporous silica: Effects of the retained template and its alkyl chain length[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 305: 8-14.
- [7] LIU Y Y, JIN W, ZHAO Y P, et al. Enhanced catalytic degradation of methylene blue by alpha-Fe₂O₃/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206: 642-652.
- [8] VÄLITALO P, KRUGLOVA A, MIKOLA A, et al. Toxicological impacts of antibiotics on aquatic micro-organisms: A mini-review[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2017, 220(3): 558-569.
- [9] WANG N N, ZHENG T, ZHANG G S, et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(1): 762-787.
- [10] BABA Y, YATAGAI T, HARADA T, et al. Hydroxyl radical generation in the photo-Fenton process: Effects of carboxylic acids on iron redox cycling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 277: 229-241.
- [11] 张娟娟, 张西慧. 非均相Fenton催化降解酚类化合物的研究进展[J]. *工业水处理*, 2016, 36(1): 15-20.
- [12] STRLIČ M, KOLAR J, ŠELIH V S, et al. A comparative study of several transition metals in Fenton-like reaction systems at circum-neutral pH[J]. *Acta Chimica Slovenica*, 2003, 50(4): 619-632.
- [13] 杨浩, 郑华艳, 常瑜, 等. 以共沉淀法为基础的铜基催化剂制备新技术的研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(2): 379-386.
- [14] 刘小为, 陈忠林, 沈吉敏, 等. 硫酸钛光度法测定O₃/H₂O₂体系中低浓度H₂O₂[J]. *中国给水排水*, 2010, 26(16): 126-129.
- [15] 陈闪闪. 新型钴铜复合非均相类Fenton催化剂的制备及其性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
- [16] CHEN Q R, HAN L, GAO C B, et al. Synthesis of monodispersed mesoporous silica spheres (MMSSs) with controlled particle size using gemini surfactant[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 128(1/2/3): 203-212.
- [17] 何余生, 李忠, 奚红霞, 等. 气固吸附等温线的研究进展[J]. *离子交换与吸附*, 2004, 20(4): 376-384.
- [18] LÓPEZ-SUÁREZ F E, PARRÉS-ESCLAPEZ S, BUENO-LÓPEZ A, et al. Role of surface and lattice copper species in copper-containing (Mg/Sr) TiO₃ perovskite catalysts for soot combustion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 93(1/2): 82-89.
- [19] 薛佼, 王润伟, 张宗骥, 等. 新型Zn²⁺掺杂C/Nb₂O₅纳米催化剂的制备及光催化性能[J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(2): 319-326.
- [20] 田志茗, 王鑫月. La掺杂ZnO/SBA-15催化剂的制备及光催化降解孔雀石绿[J]. *化学通报*, 2019, 82(4): 334-339.
- [21] 毕慧平, 刘立忠, 丁佳佳, 等. Cu-石墨烯类Fenton催化剂的制备及催化活性[J]. *无机化学学报*, 2014, 30(10): 2347-2352.
- [22] 杨岳主, 李玉平, 杨道武, 等. 铁铜催化剂非均相Fenton降解苯酚及机制研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(7): 2658-2664.
- [23] 喻德忠, 赵慧, 刘东. 聚合氯化钛在环丙沙星废水混凝处理中的应用[J]. *工业水处理*, 2018, 38(9): 76-78.
- [24] JIANG S S, ZHANG H P, YAN Y, et al. Preparation and characterization of porous Fe-Cu mixed oxides modified ZSM-5 coating/PSSF for continuous degradation of phenol wastewater[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 240: 108-116.
- [25] LIU Y M, LIU J T, LIU S Z, et al. Reaction mechanisms of methanol synthesis from CO/CO₂ hydrogenation on Cu₂O(111): Comparison with Cu(111)[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 20: 59-65.
- [26] 陈玉. 抗生素环丙沙星与Fe²⁺/Fe³⁺螯合行为对光-电芬顿降解效能与机理影响研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2018.
- [27] JI Y F, FERRONATO C, SALVADOR A, et al. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics[J]. *Science of the Total Environment*,

2014, 472: 800-808.

- [28] AN T C, YANG H, LI G Y, et al. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes(AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 94(3/4): 288-294.
- [29] JIANG C L, JI Y F, SHI Y Y, et al. Sulfate radical-based oxidation of fluoroquinolone antibiotics: Kinetics, mechanisms and effects of natural water matrices[J]. *Water Research*, 2016, 106: 507-517.
- [30] ANTONIN V S, SANTOS M C, GARCIA-SEGURA S, et al. Electrochemical incineration of the antibiotic ciprofloxacin in sulfate medium and synthetic urine matrix[J]. *Water Research*, 2015, 83: 31-41.
- [31] CHONG S, ZHANG G M, ZHANG N, et al. Diclofenac degradation in water by FeCeO_x catalyzed H₂O₂: Influencing factors, mechanism and pathways[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 334: 150-159.

(责任编辑: 曲娜)

Preparation of Cu/Zn heterogeneous Fenton catalyst and its degradation effect of ciprofloxacin

LI Zhangliang^{1,2,3,*}, ZHANG Guoxin^{1,4}, PAN Wenbin⁴

1. College of Environmental and Biological Engineering, Putian University, Putian 351100, China

2. Fujian Provincial Key Laboratory of Ecology-Toxicological Effects & Control for Emerging Contaminants, Putian 351100, China

3. Key Laboratory of Ecological Environment and Information Atlas, Fujian Provincial University, Putian 351100, China

4. College of Environment and Resources, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China

*Corresponding author, E-mail: ptulizhangliang@126.com

Abstract Aiming at the problem of the traditional Fenton reaction occurring within the low pH range, the preparation process of the chemical coprecipitation method using copper as the core Cu/Zn catalyst was optimized through orthogonal experiments, and the optimized catalyst was characterized by XRD, SEM, BET and XPS. The degradation effect of ciprofloxacin (CIP) by this Cu/Zn heterogeneous Fenton catalyst was investigated through the single factor analysis, the corresponding catalytic degradation intermediates of CIP were detected and the possible degradation pathways were proposed. The experimental results showed that the molar ratio of Cu/Zn metal salt was the major factor affecting the catalytic degradation of CIP by the Cu/Zn catalyst. The main component of the optimized Cu/Zn catalyst was CuO with high catalytic activity for CIP. Under the optimal conditions such as catalyst dosage of 3.0 g·L⁻¹, H₂O₂ dosage of 149.55 mol·L⁻¹, pH 5.0, the degradation rate of CIP could reach up to 95.0% after 90 min at the CIP initial concentration of 20 mg·L⁻¹. The optimized Cu/Zn heterogeneous Fenton catalyst could maintain high catalytic activity at pH 3.0~7.0, and the utilization rate of oxidant H₂O₂ could reach 86.0% in the reaction system. The Cu/Zn catalyst had a good stability and low leaching concentration of metal ions. Based on LC-MS analysis, the four intermediate products of CIP degradation were detected, and we could infer that the degradation occurred on the piperazine ring of CIP by ·OH attack. The result can provide the theoretical basis for further exploring the effect of Cu/Zn heterogeneous Fenton catalyst on the degradation of other similar target pollutants.

Keywords heterogeneous Fenton; orthogonal experiment; Cu/Zn catalyst; CIP; degradation mechanism