



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202109025 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

李章良, 张国鑫, 张明静, 等. Cu/Al 催化剂的制备及其在环丙沙星降解反应中的应用[J]. 环境工程学报, 2022, 16(7): 2135-2143. [LI Zhangliang, ZHANG Guoxin, ZHANG Mingjing, et al. Preparation of Cu/Al heterogeneous Fenton-like catalyst and its application in ciprofloxacin degradation reaction[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(7): 2135-2143.]

Cu/Al 催化剂的制备及其在环丙沙星降解反应中的应用

李章良^{1,2,3,✉}, 张国鑫^{1,4}, 张明静¹, 吕源财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. 福州大学环境与安全工程学院, 福州 350108

摘要 为解决传统 Fenton 法在水体通常的酸碱 ($\text{pH} > 6.0$) 条件下活性低的问题, 采用水热合成法制备了掺杂 Al 的非均相铜基类芬顿催化剂, 通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 及比表面与孔隙度分析 (BET) 等技术对其结构和形貌进行了表征; 以 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的环丙沙星 (CIP) 为目标污染物, 研究了不同催化剂的非均相铜基类芬顿反应体系对 CIP 的降解效果及 H_2O_2 消耗量和 $\cdot\text{OH}$ 产生量的影响; 探讨了 Cu/Al-180 催化剂投加量、 H_2O_2 投加量、初始 pH 3 个因素对 Cu/Al-180 催化剂的非均相类芬顿催化降解性能的影响; 考察了催化剂的循环使用活性及稳定性。结果表明: 不同温度下合成的 Cu/Al 催化剂主要组分是以 CuO 和少量 Al_2O_3 组成的介孔材料; Cu/Al-180 催化剂具有较好的结晶度及均匀的颗粒状表面形貌, 且对 CIP 具有最高的催化活性; 在 Cu/Al-180 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 条件下, 反应时间 120 min 时 CIP 降解率为 93.3%; Cu/Al-180 催化剂催化 H_2O_2 的 pH 范围明显拓展, 在弱酸性和中性条件下表现出优良的催化性能; 合成的 Cu/Al-180 催化剂经过 5 次连续循环使用后对 CIP 降解率可达 64.2%, 表明该催化剂具有较高的催化活性, 且金属离子溶出量较少。

关键词 催化; 非均相类芬顿法; Cu/Al 催化剂; 环丙沙星 (CIP); 降解

环丙沙星 (ciprofloxacin, CIP) 作为一种喹诺酮类抗生素, 因其具有较强的杀菌作用, 而被广泛用作治疗和预防人类和动物疾病的抗菌药^[1]。然而, 由于该药物的滥用, 且它在体内难以被吸收和代谢不完全, 大量以原形及其活性代谢产物形式, 随粪尿释放到水土环境中而成为一种新型污染物^[2-4]。排放到水体中的 CIP 易于诱导耐药菌和抗性基因的产生, 不利于将来对器官和人体健康的治疗, 使疾病治疗难度加大, 这无疑对人类健康和生态安全造成威胁^[5-7]。因此, 迫切需要探寻一种成本效益与降解效率兼具的去除和降解方法, 以降低水体中 CIP 的含量, 缓解其对生态安全造成的风险。

非均相类 Fenton 催化技术作为一种常见的高级氧化技术, 是降解水体中抗生素的有效方法之一^[8-9]。近年来, 非均相铜基类芬顿催化剂得以广泛关注^[10-12]。有研究者报道, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 易循环, 可

收稿日期: 2021-09-05; 录用日期: 2021-10-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51908132); 福建省自然科学基金资助项目 (2020J01912); 福建省大学生创新创业训练计划项目 (S202111498015)

第一作者: 李章良 (1975—), 男, 硕士, 副教授, putlizhangliang@126.com; ✉通信作者

在更宽的 pH 范围内反应并显示出优异性能^[13-14],但其催化效率仍有改进提升的空间^[15]。调控催化剂的表面特性被认为是提高污染物催化降解效率的一种新策略^[16]。通过引入其他多价金属元素,催化剂不仅可获得更粗糙的表面且增加表面积,显著增加活性位点,有助于提高催化剂的吸附和催化性能,而且不同金属之间的协同作用还有利于加速金属离子的电子转移和氧化还原循环^[17]。

众所周知,Al₂O₃具有路易斯酸性及碱性,能在较高的 pH 废水体系中保持稳定的 Fenton 活性。作为载体材料,Al₂O₃能促进活性组分的扩散,增加活性位点的数量,甚至可以促进催化剂界面氧化还原电子对的传递,因此,其在环境保护领域应用广泛^[13,18-20]。但掺杂 Al 元素的非均相铜基类芬顿催化剂催化降解抗生素类物质却未见报道。基于此,本研究采用水热合成法制备以 Cu 为核心元素、掺杂 Al 元素的非均相铜基类芬顿催化剂,研究了 Cu/Al 金属盐的不同温度合成的催化剂对 CIP 催化降解效果;通过 XRD、SEM、XPS、BET 等技术对 Cu/Al 催化剂进行了分析表征;探究了不同催化剂的非均相铜基类芬顿反应体系对 CIP 降解效果及 H₂O₂ 消耗量和 ·OH 产生量的影响;探讨了催化剂投加量、H₂O₂ 投加量、初始 pH 等影响因素对 Cu/Al-180 催化剂催化降解效果的影响,同时考察了催化剂的循环使用活性,以期为 CIP 及其他抗生素污染水体的净化处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

CIP 标准品,购自阿拉丁;硝酸铜、硝酸铝、30% H₂O₂、氢氧化钠、硫酸、无水葡萄糖、硫酸钛、香豆素,均为分析纯;乙腈、甲酸,均为色谱纯。

高效液相色谱仪(LC1100,美国安捷伦),用于 CIP 浓度的定量分析;X 射线衍射仪(XRD-6100,日本岛津),用于样品的物相结构分析;扫描电子显微镜(SU-8010,日本日立),用于样品的表面形貌观察;XPS(ESCALAB 250Xi,美国赛默飞世尔科技公司),用于样品的元素组成和价态分析;BET(Quantachrome Instruments Quadrasorb EVO,美国),用于比表面积及孔径分布分析;原子荧光光谱仪(AF-640,上海精密仪器仪表有限公司),用于 ·OH 浓度的定量分析;紫外-可见分光光度计(UV-2550,日本岛津),用于 H₂O₂ 浓度的定量分析。

1.2 催化剂的合成

本研究采用水热合成法制备催化剂。准确称取一定量 Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 Al(NO₃)₃·9H₂O,溶于 40 mL 去离子水,加入模板剂无水葡萄糖 3.6 g 搅拌溶解。逐滴加入 3.33 mol·L⁻¹ 的 NaOH 至上述溶液的 pH 为 3.5,然后搅拌 20 min 后并超声 10 min,最后将所得混合液转移至 100 mL 高压釜中,分别在 140、160、180、200 °C 下水热合成 12 h。反应结束后,冷却至室温,用去离子水和无水乙醇交替抽滤洗涤数次至洗涤液 pH 不再变化,60 °C 下干燥 12 h 后取出,最后将样品研磨后在 500 °C 空气条件下煅烧 2 h,命名为 Cu/Al-*x* 催化剂。催化剂名称中的 *x* 为水热合成温度,如水热合成温度为 180 °C 时,则 Cu/Al 催化剂命名为 Cu/Al-180 催化剂。为了比较,在前驱体溶液中不添加 Al(NO₃)₃·9H₂O,用同样方法合成 Cu-180 催化剂。

1.3 实验方法

本实验以 20 mg·L⁻¹ 的 CIP 为目标污染物,进行非均相铜基类芬顿催化降解性能研究。室温下,取 100 mL 的 CIP 溶液至 250 mL 锥形瓶中,用稀 H₂SO₄ 或 NaOH 溶液调节 pH 至预定值,加入催化剂后超声分散 10 min 后搅拌 60 min,达到吸附-脱附平衡。投加 30% H₂O₂ 进行非均相铜基类芬顿反应,每隔一定搅拌时长后取样,经 0.22 μm 过滤后用高效液相色谱仪测定 CIP 的浓度,并计算 CIP 的降解率。

1.4 分析方法

CIP 的浓度测定采用高效液相色谱法, Promosil C18 色谱柱(5 μm, 4.6×150 mm),检测波长为 277 nm,流动相为乙腈与 0.2% 甲酸(17:83)的混合物,流速为 1 mL·min⁻¹,进样量为 20 μL,色谱柱

温为 30 ℃; H_2O_2 的浓度测定采用比色滴定法, H_2O_2 与 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 生成过氧化物-钛复合物黄色沉淀, 将沉淀溶解于硫酸中, 利用标准曲线 $y=0.0115x+0.7088$ ($R^2=0.9986$) 求得 H_2O_2 的浓度, 其中 y 为吸光度, x 为 H_2O_2 浓度, 检测波长为 400 nm^[21]; 体系中产生 $\cdot\text{OH}$ 的浓度测定通过香豆素捕获, 利用标准曲线 $C_{\cdot\text{OH}}=1.58 \times I_{460}$ 得出 $\cdot\text{OH}$ 的浓度, 其中 I_{460} 为发射波长为 460 nm 荧光度。

2 结果与分析

2.1 催化剂的表征

1) 物相结构分析。图 1 为合成的 Cu/Al 催化剂的 XRD 谱图及尖晶石结构 CuO 的标准谱图。由图 1 可看出, Cu/Al 催化剂在衍射角 $2\theta=32.51^\circ(110)$ 、 $35.54^\circ(11-1)$ 、 $38.71^\circ(111)$ 、 $48.72^\circ(20-2)$ 、 $53.49^\circ(020)$ 、 $58.27^\circ(202)$ 、 $61.35^\circ(11-3)$ 、 $66.57^\circ(31-1)$ 和 $68.12^\circ(220)$ 处出现很强的特征衍射峰, 这些峰符合 CuO 标准卡片 (PDF NO.48-1548)^[22], 说明合成的 Cu/Al 催化剂主要组分是以 CuO 存在。另外, 主要特征衍射峰尖锐, 表明其结晶度较好。根据 PDF NO.29-0063 对比卡, Cu/Al 催化剂还含有少量 Al_2O_3 , 分别对应其 (111)、(220)、(311)、(222)、(400) 晶面^[23]。由图 1 还可看出, 合成 Cu/Al 催化剂的温度不会影响 XRD 特征衍射峰 2θ 位置, 能保持较好的峰型结构, 表明在不同温度下合成的催化剂主要组分不变。当合成温度为 180 ℃ 时, Cu/Al-180 催化剂 XRD 特征峰变得更加尖锐, 其结晶度随温度升高而提高; 继续提高温度至 200 ℃, Cu/Al-200 催化剂 XRD 特征峰强度有所降低。这说明, 温度过高会破坏已形成的晶体结构, 导致水热碳化成碳微球负载的活性金属发生团聚, 影响催化剂活性。因此, Cu/Al-180 催化剂 XRD 特征峰强度最大, 具有较好结晶度, 催化剂活性最高。

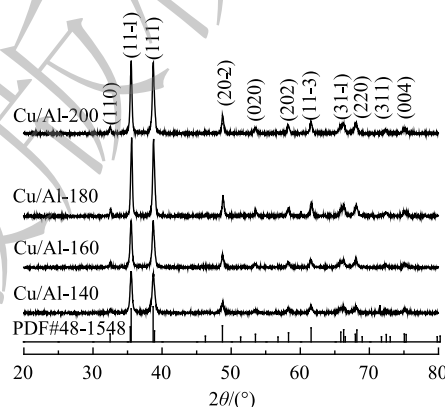


图 1 不同温度合成的 Cu/Al 催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of Cu/Al catalysts synthesized at different temperatures

2) 表面形貌分析。图 2 为合成的 Cu/Al 催化剂的 SEM 图。由图 2 可以看出, 不同温度合成的 Cu/Al 催化剂形貌差异较大, 这说明水热合成温度对碳微球颗粒的成核-长大过程影响较大^[24]。Cu/Al-140 催化剂颗粒粒径大小不一, 部分小颗粒粘在大颗粒上, 这可能是由于温度过低导致反应速度慢, 造成模板剂葡萄糖碳化成碳微球颗粒大小不均匀。随着温度提高, Cu/Al-160 催化剂颗粒规整性提高, 差异化降低, 不过仍有众多颗粒粘结一起; 继续提高温度, 反应速度加快, 合成的 Cu/Al-180 催化剂颗粒粒径变小 (约为 1 μm), 整体分布均匀、分散明显, 表面光滑平整。但进一步增加温度至 200 ℃ 时, 因葡萄糖导向不均导致合成的 Cu/Al-200 催化剂颗粒形貌不好控制, 并未形成良好结构, 而是形成既有团聚明显的颗粒, 又有形如牙签的细条状棒, 且细条与团聚体颗粒间还有许多孔洞。这可能是由于温度过高导致葡萄糖被氧化成二氧化碳的释放, 从而使得微碳球形成孔洞^[25]。

3) 元素组成及价态分析。图 3 为合成的 Cu/Al-180 催化剂的 XPS 图。图 3(a) 为 Cu/Al-180 催化剂的全谱图。可以看出, 催化剂中含有 Al、C、O、Cu 的 4 种元素, 其中元素 C 是模板剂葡萄糖经过焙烧后在催化剂上的残留物质。在图 3(b) 的 $\text{Cu}2\text{p}$ 谱中, 结合能在 934 eV 处的 $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ 轨道峰可以拟合分峰, 其中在结合能 933.57 eV 处的峰对应于 Cu^+ 的还原态峰, 结合能在 935.06 eV 处的峰对应于 Cu^{2+} 的氧化态峰, 存在于催化剂表面的 Cu^+ 、 Cu^{2+} 相对含量分别为 77.02% 和 22.98%, 二者的比值为 3.35^[26]。这表明 Cu/Al-180 催化剂中铜以 Cu^+ 和 Cu^{2+} 形式共同存在, 其中 Cu^+ 与 H_2O_2 反应生

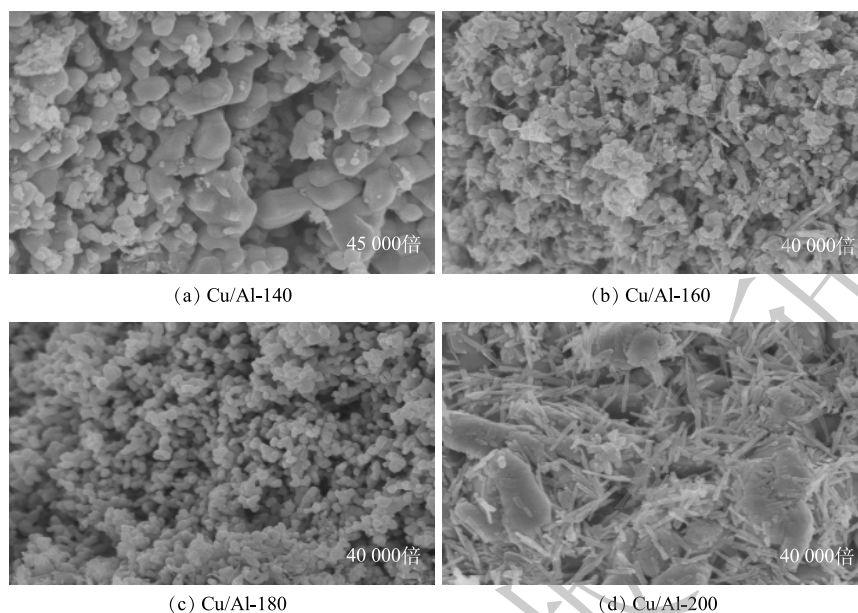


图2 不同温度合成的Cu/Al催化剂的SEM图

Fig. 2 SEM images of Cu/Al catalysts synthesized at different temperatures

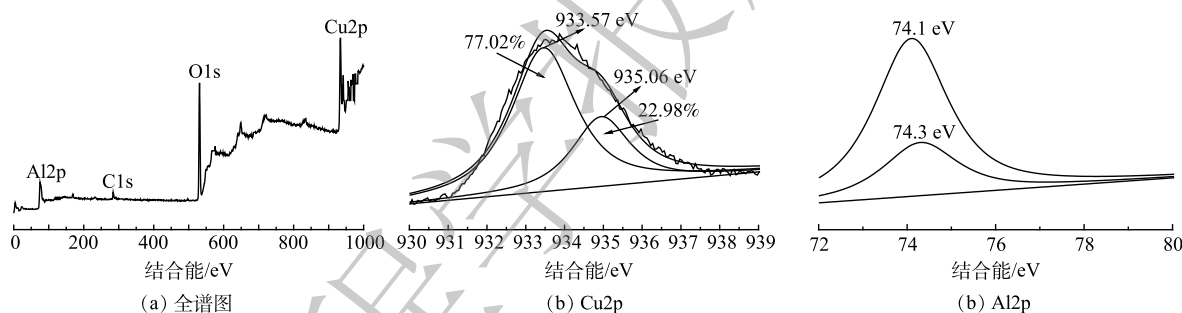


图3 Cu/Al-180催化剂的XPS图

Fig. 3 XPS spectra of Cu/Al-180 catalyst

成·OH和 Cu^{2+} ， Cu^{2+} 与 H_2O_2 反应生成 Cu^+ 和 $\text{HO}_2\cdot$ ，进而实现 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 循环，具体反应如式(1)~式(2)所示^[27]。图3(c)为 Al_2O_3 在Al2p轨道上XPS图谱呈现2个特征峰。Al2p结合能为74.3 eV归属于Al-O-Al中 Al^{3+} 的特征峰；Al2p结合能为74.1 eV是由于元素Cu作用使Al周围的键合环境发生了变化，结合能峰为Al-O-Cu键的特征峰^[13]。



4) 孔性质及比表面积分析。图4为合成的Cu/Al-180催化剂的低温 N_2 吸/脱附图和孔结构分布图。由图4可见，Cu/Al-180催化剂的 N_2 吸/脱附曲线属于Ⅲ型等温线，表明具有典型的介孔结构。催化剂的 N_2 吸/脱附曲线有较明显的H3型滞后环，这是因水热合成形成的碳微球颗粒煅烧时释放出 CO_2 冲破球壳和颗粒堆积形成的狭缝孔所致。孔径分布图也证实了催化剂表面的孔径为介孔，孔径大部分位于2~8 nm。Cu/Al-180催化剂的比表面积约为 $29.006 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，总孔容为 $0.081 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ，平均孔径为2.515 nm，属于介孔。

2.2 不同催化剂对CIP降解效果对比

图5为不同催化剂对CIP降解效果对比。由图5可知，随着合成温度升高，Cu/Al催化剂对

CIP降解效果呈先升高后降低趋势。反应时间 60 min 内, Cu/Al-140、Cu/Al-160、Cu/Al-180 和 Cu/Al-200 催化剂对 CIP 降解率分别为 79.4%、85.5%、90.2% 和 23.3%; 反应时间 120 min 内, Cu/Al-160 和 Cu/Al-180 催化剂对 CIP 降解率分别升至 93.0% 和 93.3%, 而 Cu/Al-140 和 Cu/Al-200 催

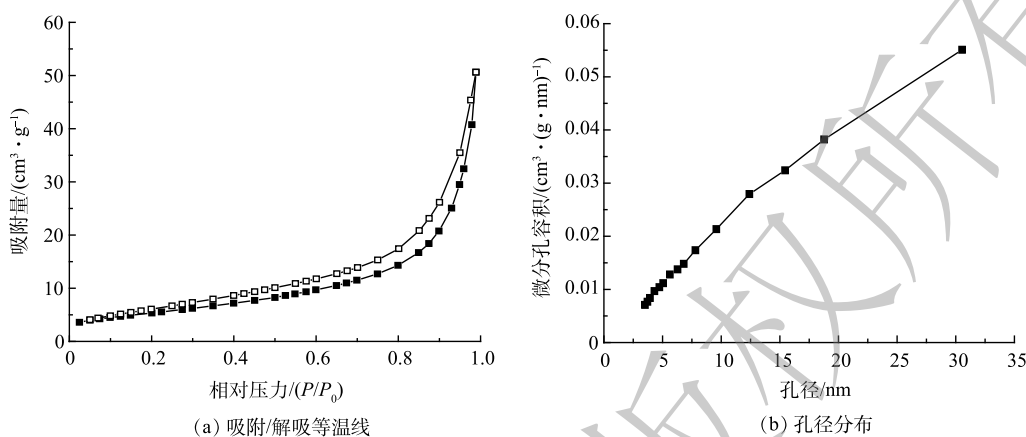
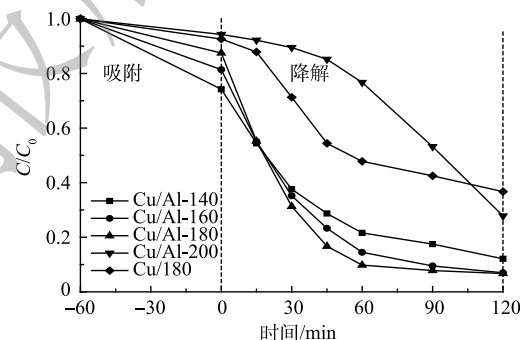


图4 Cu/Al-180 催化剂 BET 图

Fig. 4 BET curves of Cu/Al-180 catalyst

化剂对 CIP 降解率为 87.9% 和 72.2%。由图 5 可知, 与 Cu-180 催化剂相比, 掺杂 Al 的 Cu/Al 催化剂 (Cu/Al-200 催化剂除外) 可引入新的活性位点, 合成的双金属催化剂协同与 H_2O_2 催化反应生成更多 $\cdot OH$, 对 CIP 有更好的催化效果。这可能是因为水热合成温度太低, 导致催化剂内部载体成分和活性组分热反应不够彻底, 形成晶体不够规整, 结晶度不够, 进而影响催化剂的催化活性; 但如果温度过高, 却会出现催化剂表面氧化物发生团聚, 使得催化剂表面积减少, 导致催化 H_2O_2 能力降低^[28]。



注: 催化剂投加量 $3.0 g \cdot L^{-1}$; H_2O_2 投加量 $149.55 mmol \cdot L^{-1}$; $pH=5.0$ 。

图5 不同催化剂对 CIP 降解效果的影响

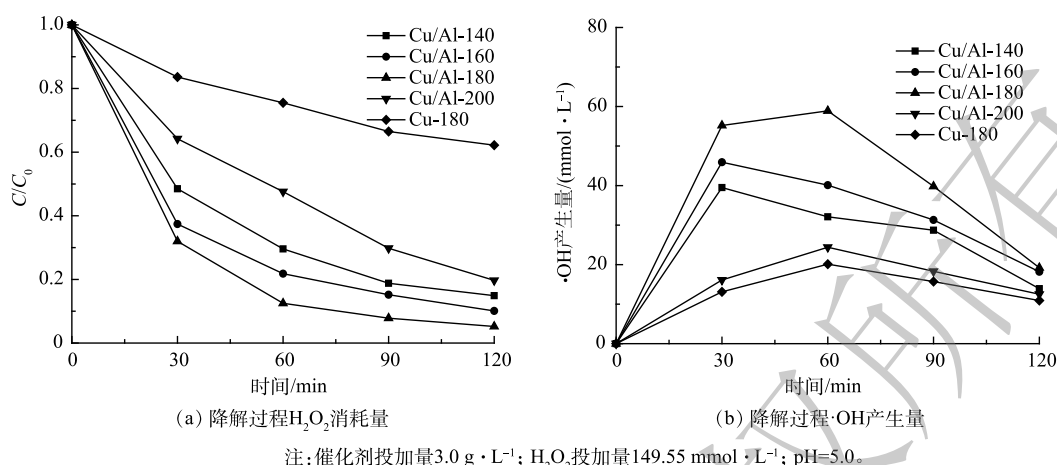
Fig. 5 Effect of different catalysts on the degradation of CIP

2.3 不同催化剂催化降解过程 H_2O_2 消耗量和 $\cdot OH$ 产生量

图 6 为不同催化剂催化降解过程 H_2O_2 消耗量和 $\cdot OH$ 产生量。由图 6(a) 可以看到, 不同催化剂在催化降解过程中对 H_2O_2 消耗量不同, 其中 Cu/Al-180 催化剂对消耗量 H_2O_2 最大, 当反应时间 60 min 时 H_2O_2 消耗量为 $130.9 mmol \cdot L^{-1}$ 。由图 6(b) 可知, 反应时间 60 min 内 Cu/Al-180 催化剂催化产生的 $\cdot OH$ 量为 $58.9 mmol \cdot L^{-1}$ 。Cu/Al-140、Cu/Al-160、Cu/Al-200 催化剂催化产生的 $\cdot OH$ 量分别为 32.1、40.1、24.4 $mmol \cdot L^{-1}$, 说明 Cu/Al-180 催化剂具有较高的催化活性, 能使其在非均相铜基类芬顿催化降解体系中高效催化 H_2O_2 产生 $\cdot OH$, 进而达到降解 CIP 的目的。此外由图 6(a)、图 6(b) 可知, 与 Cu/Al-180 催化剂的 H_2O_2 消耗量为 $130.9 mmol \cdot L^{-1}$ 和 $\cdot OH$ 产生量为 $58.9 mmol \cdot L^{-1}$ 相比, Cu-180 催化剂反应体系在反应时间 60 min 内 H_2O_2 消耗量仅为 $36.6 mmol \cdot L^{-1}$ 和 $\cdot OH$ 产生量仅为 $20.1 mmol \cdot L^{-1}$, 说明未掺杂 Al 元素的 Cu-180 催化剂未发生双金属反应的协同活性中心, 不能快速催化 H_2O_2 产生 $\cdot OH$, 导致对 CIP 降解率较低, 这与图 5 中的降解结果相一致。

2.4 Cu/Al-180 催化剂催化降解 CIP 的影响因素

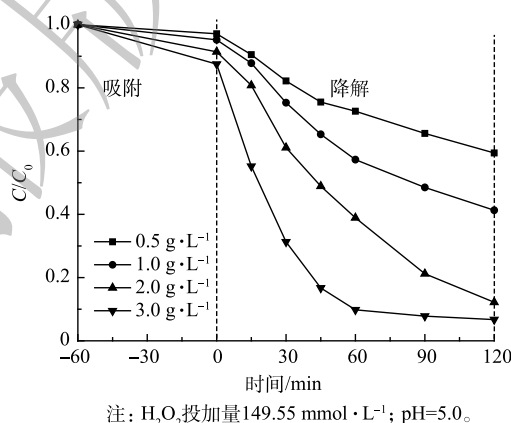
1) 催化剂投加量对降解效果的影响。图 7 为催化剂不同投加量对 CIP 降解效果的影响。由图 7 可知, Cu/Al-180 催化剂对 CIP 吸附率为 2.9%~12.7%, 催化剂的投加量会影响 CIP 降解效果。体

图6 不同催化剂催化降解过程 H_2O_2 消耗量与 $\cdot\text{OH}$ 产生量Fig. 6 H_2O_2 consumption and $\cdot\text{OH}$ production in the process of catalytic degradation with different catalysts

系中催化剂对CIP降解率随催化剂投加量的增加呈现递增的变化趋势。当催化剂投加量增至 $3.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 且反应时间60 min后,此时CIP降解率为85.8%;在催化剂投加量为 $3.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应时间120 min后对CIP降解率分别为93.3%和87.8%;而当其投加量为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,体系对CIP降解率为58.7%和40.6%。这主要是由于体系中催化剂投加量的增加提供了更多的表面反应活性位点,催化分解 H_2O_2 产生的 $\cdot\text{OH}$ 也增多,因此,可加速氧化CIP。不过,在反应时间后期(90~120 min),投加量为 $3.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对CIP降解率差别不大,因此,再增加催化剂投加量对提升体系活性的意义不大。综合考虑经济性及降解效果,选用催化剂投加量为 $3.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2) H_2O_2 投加量对降解效果的影响。图8为 H_2O_2 不同投加量对CIP降解效果的影响。由图8可知,在反应时间60 min内,随 H_2O_2 投加量的增加,体系对CIP降解率增大;而当反应时间大于60 min后,在 H_2O_2 投加量为 $149.55 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $199.40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,体系对CIP降解率迅速放缓而趋于不变。这表明CIP的降解主要是由于反应时间60 min内非均相铜基类芬顿催化剂催化分解 H_2O_2 产生大量 $\cdot\text{OH}$ (图6(c))引起的, H_2O_2 投加量越多,体系产生的 $\cdot\text{OH}$ 相对也较多,因此,可加速氧化CIP。但 H_2O_2 投加量为 $149.55 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $199.40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 且反应时间大于60 min后,体系中剩余的 H_2O_2 可能会与催化反应产生的 $\cdot\text{OH}$ 之间发生副反应,导致 $\cdot\text{OH}$ 的利用率反而严重下降,最终未能提升CIP降解效果^[29]。因此,选用 H_2O_2 投加量为 $149.55 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3)初始pH对降解效果的影响。图9为不同初始pH对CIP降解效果的影响。由图9可知,随着初始pH增大,Cu/Al-180催化剂对CIP吸附率有显著提升。在pH为3.0时,催化剂对CIP吸附率仅为5.6%;而pH为8.0时,其吸附率却高达58.8%。这是因为,pH不仅影响CIP的表面电荷,而且影响Cu/Al-180催化剂的表面性质(式(3)~式(4))^[30]。pH增大会使催化剂表面由带正电向负电

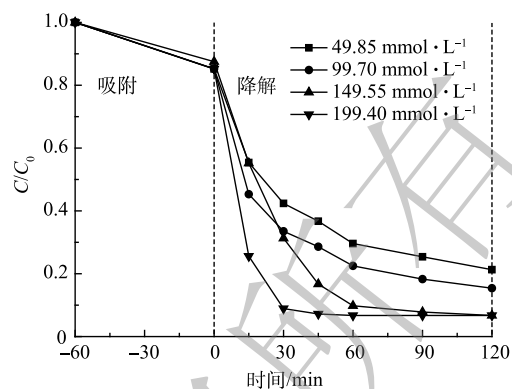
图7 Cu/Al-180催化剂投加量对CIP降解效果的影响
Fig. 7 Effect of Cu/Al-180 catalyst dosage on the degradation of CIP

转化, 此外 CIP 为两性离子, 因此, 较高 pH 有利于 CIP 的吸附^[31]。



当反应时间 90 min 时, 不同 pH 的催化反应体系降解 CIP 后的剩余质量浓度基本相同; 继续增大反应时间 (>90 min), CIP 剩余质量浓度基本不变。但由式 (1)~(2) 可知, 当 pH 酸性越强或碱性越强时, 非均相铜基类芬顿反应中 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 的循环均受到阻碍, 造成 CIP 降解率降低; 此外, pH 碱性越强时, H_2O_2 易被分解为 H_2O 和 O_2 , 最终使催化反应生成的 $\cdot\text{OH}$ 减少, 导致 CIP 降解率反而降低^[32]。本实验中, 选用 pH 为 3.0~8.0 时 CIP 均有较好降解率, 表明 Cu/Al-180 催化剂具有较宽泛的 pH 适应性, 这与已有报道^[33-34] 的研究结果基本一致。

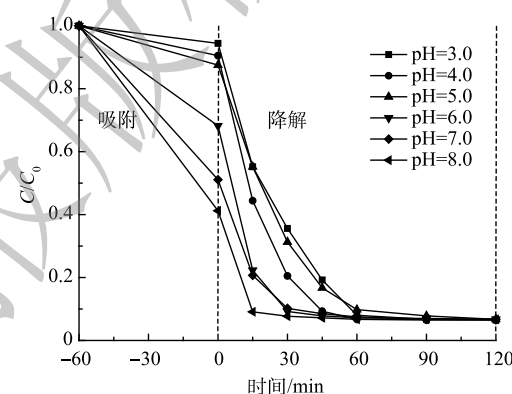
4) 催化剂的循环使用活性及稳定性。催化剂的催化活性和稳定性是评价其催化性能的 2 个主要因素。图 10 为催化剂循环使用次数对 CIP 降解效果的影响。每次催化反应结束后, 用可拆卸式滤头将 Cu/Al-180 催化剂过滤、洗涤、烘干, 然后再循环使用。由图 10 可知, 每次循环使用后 Cu/Al-180 催化剂对 CIP 降解率有所下降, 由 93.3% 降至 64.2%。经过 5 次连续循环使用后, Cu/Al-180 催化剂的 XRD 表征与未使用的新鲜催化剂的主要特征峰基本一致。这表明催化剂的物相结构在非均相铜基类芬顿反应中没有被明显的破坏, 因此可推断, 催化剂催化活性下降可能是由于催化剂循环使用时的洗涤环节导致活性物质流失^[35]。上述结果表明, 多次连续循环使用后 Cu/Al-180 催化剂具有良好的催化活性, 这为今后在连续型工程应用中催化剂循环使用提供了很好的实用价值和经济价值。催化氧化过程中催化剂负载的金属离子的溶出是评价其稳定性的重要指标。随着循环使用的进行, 总铜离子均有一定程度的溶出, 但最大质量浓度不超过 $2.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 明显低于 JIANG 等^[36] 研究中的总铜浓度, 这表明 Cu/Al-180 催化剂稳定性良好且金属离子的溶出量低。



注: Cu/Al-180 催化剂投加量 $3.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH}=5.0$ 。

图 8 H_2O_2 投加量对 CIP 降解效果的影响

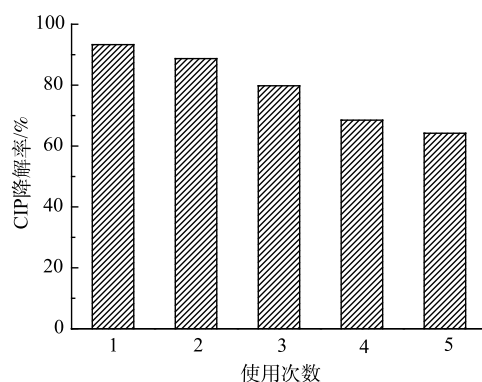
Fig. 8 Effect of H_2O_2 dosage on the degradation of CIP



注: Cu/Al-180 催化剂投加量 $3.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; H_2O_2 投加量为 $149.55 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

图 9 溶液初始 pH 对 CIP 降解效果的影响

Fig. 9 Effect of initial pH of solution on the degradation of CIP



注: Cu/Al-180 催化剂投加量 $3.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; H_2O_2 投加量 $149.55 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 为 5.0; 反应 120 min。

图 10 Cu/Al-180 催化剂循环使用对 CIP 的降解效果

Fig. 10 Effect of Cu/Al-180 catalyst recycling on the degradation of CIP

3 结论

1) 通过水热合成法制备了掺杂铝的非均相铜基类芬顿催化剂。结构表征结果表明,不同温度合成的催化剂主要组分是由 CuO 和少量 Al₂O₃ 组成的。Cu/Al-180 催化剂表面的 Cu⁺/Cu²⁺ 比值为 3.35, 具有较好的结晶度和均匀的碳微球颗粒状表面形貌, BET 比表面积为 29.006 m²·g⁻¹, 总孔容为 0.081 cm³·g⁻¹, 平均孔径为 2.515 nm。

2) 在反应时间 60 min 内, Cu/Al-180 催化剂催化 H₂O₂ 消耗量为 130.9 mmol·L⁻¹, ·OH 产生量为 58.9 mmol·L⁻¹; 在 Cu/Al-180 催化剂投加量为 3.0 g·L⁻¹、H₂O₂ 投加量为 149.55 mmol·L⁻¹、pH 为 5.0 的条件下, 反应时间 120 min 时 CIP 降解率为 93.3%。

3) Cu/Al-180 催化剂在 pH 为 3.0~8.0 时能保持较好的非均相铜基类芬顿降解效果, 反应时间 120 min 时可充分降解 CIP; Cu/Al-180 催化剂具有较高的催化活性, 经过 5 次连续循环使用后依然可降解 64.2% 的 CIP, 金属离子溶出量较少。

参考文献

- [1] 邹高龙, 刘志文, 董洁平, 等. 环丙沙星在污水处理过程中的迁移转化及对污水生物处理的影响[J]. 环境科学学报, 2019, 39(2): 308-317.
- [2] 蒋煜峰, 温红, 张前, 等. 环丙沙星在黄土中的吸附机制及影响因素[J]. 中国环境科学, 2019, 39(10): 4262-4269.
- [3] MOVASAGHI Z, YAN B, NIU C. Adsorption of ciprofloxacin from water by pretreated oat hulls: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 127(1/2/3): 237-250.
- [4] 张婷婷, 韩秀丽, 刘莹, 等. 生物质基活性炭对环丙沙星的吸附性能研究[J]. 林产化学与工业, 2020, 40(4): 71-78.
- [5] YANG Z M, SHI X S, DAI M, et al. Co-metabolic removal of ciprofloxacin under condition of interaction between microbes and Fe₃O₄[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 333: 649-656.
- [6] JIA Y Y, KHANAL S K, SHU H Y, et al. Ciprofloxacin degradation in anaerobic sulfate-reducing bacteria (SRB) sludge system: mechanism and pathways[J]. Water Research, 2018, 136(1): 64-74.
- [7] 钟雪晴, 朱雅莉, 王玉娇, 等. 含抗生素废水的微藻处理技术及其进展[J]. 化工进展, 2021, 40(4): 2308-2317.
- [8] 史京转, 魏红, 周孝德, 等. CoFe₂O₄增强超声/H₂O₂降解环丙沙星[J]. 环境化学, 2018, 37(10): 2237-2246.
- [9] 秦航道, 肖榕, 吴思展, 等. MnFe₂O₄磁性纳米棒非均相Fenton催化降解水中四环素的研究[J]. 环境科学学报, 2020, 40(11): 3913-3921.
- [10] 李永琦, 张弓, 肖峰, 等. 天然矿石催化非均相芬顿反应降解苯酚[J]. 环境工程学报, 2021, 15(7): 2265-2273.
- [11] PAN Y, JIANG S S, XIONG W, et al. Supported CuO catalysts on metal-organic framework (Cu-Uio-66) for efficient catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol in wastewater[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 291: 109703.
- [12] JIANG S S, ZHANG H P, YAN Z Y. Cu-MFI zeolite supported on paper-like sintered stainless fiber for catalytic wet peroxide oxidation of phenol in a batch reactor[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 190: 243-251.
- [13] 徐丹, 张丽丽, 柳丽芬. Cu-Al₂O₃中骨架铜类芬顿催化去除水中有机污染物[J]. 环境科学, 2017, 38(3): 1054-1060.
- [14] WANG S X, TIAN J Y, 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.
- [15] XIANG W, ZHOU T, WANG Y F. Catalytic oxidation of diclofenac by hydroxylamine-enhanced Cu nanoparticles and the efficient neutral heterogeneous-homogeneous reactive copper cycle[J]. Water Research, 2019, 153: 274-283.
- [16] ZHANG N Q, XUE C J, WANG K, et al. Efficient oxidative degradation of fluconazole by a heterogeneous Fenton process with Cu-V bimetallic catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122516.
- [17] ZHANG N Q, YI Y Q, LIAN J T, et al. Effects of Ce doping on the Fenton-like reactivity of Cu-based catalyst to the fluconazole[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395: 124897.
- [18] HUANG Z P, CHEN Z P, CHEN Y C, et al. Synergistic effects in iron-copper bimetal doped mesoporous gamma-Al₂O₃ for Fenton-like oxidation of 4-chlorophenol: Structure, composition, electrochemical behaviors and catalytic performance[J]. Chemosphere, 2018, 203: 442-449.
- [19] LYU L, ZHANG L L, WANG Q Y, et al. Enhanced fenton catalytic efficiency of gamma-Cu-Al₂O₃ by sigma-Cu²⁺-ligand complexes from aromatic pollutant degradation[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(14): 8639-8647.
- [20] SUN Y, TIAN P F, DING D D, et al. Revealing the active species of Cu-based catalysts for heterogeneous Fenton reaction[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2019, 258: 117985.
- [21] 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.
- [22] 陈闪闪. 新型钴铜复合非均相类芬顿催化剂的制备及其性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
- [23] FU L J, LI X Y, LIU M Z, et al. Insights into the nature of Cu doping in amorphous mesoporous alumina[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(46): 14592-14605.

- [24] 李赛赛, 王军凯, 段红娟, 等. 水热碳化制备碳微球及其在 Al_2O_3 -SiC-C浇注料中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(3): 341-346.
- [25] 李牧, 姜奉华, 薛菲, 等. 纳米 V_2O_5 及其复合电极材料的电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(6): 735-741.
- [26] LÓPEZ-SUÁREZ F E, PARRES-ESCLAPEZ S, BUENO-LÓPEZ A, et al. Role of surface and lattice copper species in copper-containing (Mg/Sr) TiO_3 perovskite catalysts for soot combustion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 93(1/2): 82-89.
- [27] 惠劭华, 李一兵, 王雁, 等. 介孔 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维类芬顿氧化降解双酚A[J]. *环境化学*, 2020, 39(10): 2858-2868.
- [28] 陆磊. 催化湿式过氧化氢氧化法处理酸性大红-3R模拟废水的研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2010.
- [29] 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.
- [30] HU E L, WU X B, SHANG S M, et al. Catalytic ozonation of simulated textile dyeing wastewater using mesoporous carbon aerogel supported copper oxide catalyst[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 4710-4718.
- [31] 刘嘉媚, 罗琨, 肖晴月, 等. 生物炭负载铁锰氧化物对环丙沙星的去除(责任编辑: 曲娜)
- [32] 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.
- [33] ZHANG H J, LI G C, 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.
- [34] 杜晓晴, 马秀兰, 张婧, 等. 改性 Ge/TiO_2 催化剂降解环丙沙星的研究[J]. *中国抗生素杂志*, 2019, 44(8): 993-999.
- [35] SHEN K, CUI Y, ZHANG D, et al. Biomimetic preparation of MoS_2 - Fe_3O_4 MNPs as heterogeneous catalysts for the degradation of methylene blue[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104125.
- [36] 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.

Preparation of Cu/Al heterogeneous Fenton-like catalyst and its application in ciprofloxacin degradation reaction

LI Zhangliang^{1,2,3,*}, ZHANG Guoxin^{1,4}, ZHANG Mingjing¹, LYU Yuancai⁴

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 Safety Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China

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

Abstract To address the problem of low activity for traditional Fenton method in water under normal acid-base ($\text{pH} > 6.0$) conditions, the heterogeneous copper based Fenton-like catalysts doped with Al were prepared by hydrothermal synthetic method. The structure and morphology were characterized by XRD, SEM, XPS and BET. With $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ciprofloxacin (CIP) as the target pollutant, the effects of heterogeneous copper based Fenton-like reaction systems with different catalysts on CIP degradation, H_2O_2 consumption and $\cdot\text{OH}$ production were studied. The effects of catalyst dosages, H_2O_2 dosages and initial pH on CIP degradation with Cu/Al-180 catalyst were discussed, as well as the recycling activities and stability of Cu/Al-180 catalyst. The results showed that the Cu/Al catalysts synthesized at different temperatures were the mesoporous material with CuO and a small amount of Al_2O_3 , of which Cu/Al-180 catalyst had good crystallinity and uniform granular surface morphology, and showed the highest catalytic activity for CIP. Under the reaction conditions of $3.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ catalyst dose, $149.55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2O_2 dose and $\text{pH} = 5.0$, CIP degradation rate could reach 93.3% within 120min. The Cu/Al-180/ H_2O_2 system widened the pH range, which resulted in superior organics removal even at mild-acidic to medium pHs. CIP degradation rate maintained 64.2% even after five consecutive cycles, which indicates that Cu/Al-180 catalyst had a high catalytic activity and low copper ion release.

Keywords catalysis; heterogeneous Fenton-like method; Cu/Al catalyst; ciprofloxacin (CIP); degradation