

铁酸铋催化类芬顿及光芬顿体系降解诺氟沙星

王柯阳, 丁家琪, 李子跃, 王松林

(华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 通过水热法制备铁酸铋催化剂, 采用 XRD、SEM 等方法对样品进行表征, 并以类芬顿体系和光芬顿体系分别降解诺氟沙星, 考察相关反应参数对诺氟沙星降解效果的影响。试验结果表明, 类芬顿体系降解诺氟沙星过程符合伪一级反应动力学模型, 在诺氟沙星初始浓度为 10 mg/L、pH 值为 3、 H_2O_2 投加量为 1 mmol/L、铁酸铋催化剂投加量为 1.0 g/L、反应时间为 2 h 条件下, 体系对诺氟沙星的降解率达到 100%, 表观速率常数 K_{app} 为 0.0187 min^{-1} 。比较铁酸铋催化类芬顿及光芬顿体系分别降解诺氟沙星的效果, 发现光照对类芬顿体系降解诺氟沙星具有显著的促进作用, 且能够扩宽体系 pH 值的适用范围。重复使用性试验和相关检测结果表明, 制备的铁酸铋催化剂性质稳定, 无金属离子溶出, 具有较好的重复使用性。

关键词: 铁酸铋; 类芬顿; 光催化; 抗生素; 诺氟沙星

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)09-0048-05

Degradation of Norfloxacin by Fenton-like and Photo-Fenton Processes Catalyzed by BiFeO_3

WANG Ke-yang, DING Jia-qi, LI Zi-yue, WANG Song-lin

(School of Environmental Science & Technology, Huazhong University of Science and Technology,
Wuhan 430074, China)

Abstract: BiFeO_3 was prepared through hydrothermal method, and its sample was characterized by XRD and SEM. BiFeO_3 /Fenton-like and BiFeO_3 /photo-Fenton systems were used to degrade norfloxacin, and the effect of reaction conditions on the degradation of norfloxacin was investigated. The results indicated that the degradation of norfloxacin followed the pseudo-first order reaction kinetics model. The degradation rate of norfloxacin was 100% and the apparent rate constant K_{app} was 0.0187 min^{-1} with norfloxacin initial concentration of 10 mg/L, H_2O_2 dosage of 1 mmol/L, pH value of 3, BiFeO_3 dosage of 1.0 g/L and reaction time of 2 hours. It was found that the addition of light could significantly improve the degradation of norfloxacin and widened the applicable range of pH value of the system after comparing the norfloxacin degradation effect by BiFeO_3 /Fenton-like and BiFeO_3 /photo-Fenton systems. The reusability test and related test results showed that the BiFeO_3 catalyst had stable properties with good reusability, and there was no metal ion dissolution.

Key words: BiFeO_3 ; Fenton-like; photocatalysis; antibiotic; norfloxacin

抗生素类制药废水成分复杂、有机物含量高、色度深、可生物降解性差^[1]。诺氟沙星是第三代氟喹诺酮类抗生素药物,因其组织穿透力强、副作用少等优点而被大量使用,但其最终会通过各种途径进入到环境介质中。残存在环境中的氟喹诺酮类抗生素可诱发超强耐药菌的产生^[2],对人类、生物和整个生态环境造成潜在的危害^[3-4]。目前,常见的去除方法有吸附法^[5]、膜法^[6]、生物降解法^[7]和高级氧化技术^[8]等。其中,高级氧化技术由于具有自由基氧化无选择性、降解效果好等特点而被广泛应用于抗生素废水的处理中。芬顿氧化属于较早发现的高级氧化技术,但是传统芬顿氧化技术具有反应条件苛刻、催化效率低等缺点。为了克服传统芬顿法的缺点,类芬顿技术的研究逐渐受到重视。已有研究表明,铁酸铋具有半导体光催化剂的性能,且带隙宽度较窄(约为2.0 eV),能更好地利用可见光;同时,铁酸铋还能与H₂O₂构成类芬顿氧化体系,引发与光催化氧化的协同作用,从而克服传统芬顿反应中铁离子流失导致催化效率低的问题^[9-10]。

笔者通过水热法制备铁酸铋催化剂,并以诺氟沙星为去除对象,研究了铁酸铋催化类芬顿及光芬顿体系对诺氟沙星的降解效果,探讨H₂O₂投加量、pH值等因素对降解效果的影响,以期在实际工程应用提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

试验试剂:Bi(NO₃)₃·5H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O、KOH和KNO₃、HNO₃、H₂O₂(30%)、C₂H₅OH以及诺氟沙星均为分析纯;HCOOH和CH₃CN为色谱纯。

诺氟沙星采用超高效液相色谱(UPLC)检测。液相色谱柱为Waters ACQUITY UPLC BEH C18柱(50 mm×2.1 mm,1.7 μm),柱温为40℃;流动相为0.1%的甲酸溶液(乙腈:水=20:80),流速为0.2 mL/min;采用TUV检测器,检测波长为278 nm,样品检测时间为4 min。采用X射线粉末衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)表征铁酸铋的特性。溶液中金属离子浓度采用电感耦合原子吸收光谱仪(ICP-AAS)检测。

1.2 铁酸铋的制备

本试验采用水热法制备铁酸铋。将3.0 g的Bi(NO₃)₃·5H₂O和2.5 g的Fe(NO₃)₃·9H₂O加

入到10.0 mL浓度为10%的KNO₃溶液中搅拌溶解,随后逐滴加入浓度为12.0 mol/L的KOH溶液调节pH值至10,生成Fe(OH)₃和Bi(OH)₃共沉淀,将得到的共沉淀物转移到离心管中,用超纯水在离心条件下进行冲洗直至上清液pH值为7。将上清液倒出后加入到72.0 mL浓度为12 mol/L的KOH溶液中,对混合物进行超声处理,以使共沉淀物均匀分布于溶液中,然后将得到的悬浮物转移至装有13 g KNO₃的50 mL聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中,在160℃下搅拌24 h。收集材料并用超纯水和乙醇多次清洗,最后在60℃条件下进行干燥。

1.3 试验方法

铁酸铋催化类芬顿试验:配制45 mL浓度为10 mg/L的诺氟沙星溶液,加入1.0 g/L铁酸铋和一定量H₂O₂,在磁力搅拌条件下进行反应,每隔一定时间取样,测定样品中诺氟沙星的浓度。铁酸铋催化光芬顿试验:光照为500 W的氙灯,其他条件和类芬顿试验相同。利用伪一级动力学方程对试验结果进行拟合,表达式为 $\ln C_0/C_t = K_{app} \times t + y$,其中 y 为常数, t 为反应时间, C_0 和 C_t 分别为零时刻和反应 t 时刻诺氟沙星的浓度, K_{app} 为表观速率常数。

铁酸铋催化剂重复使用性试验:在pH值为5条件下通过铁酸铋催化类芬顿降解诺氟沙星,分别取吸附平衡1 h后0、10、30、60、120 min的样品,离心分离后测上清液中诺氟沙星的浓度。将分离出的沉淀重新进行上述操作,重复3次。对试验完成后的上清液进行ICP检测。

2 结果与讨论

2.1 铁酸铋催化剂的表征

XRD分析结果表明,衍射峰为22.4°、31.7°和39.0°,与钙钛矿相铁酸铋标准图谱一致(JCPDS 86-1518),说明本试验制备的材料是铁酸铋,且没有其他杂质。图1为铁酸铋的SEM照片,可知铁酸铋的结构类似于球形,大小均匀,粒径约为90 μm,表面粗糙,存在一定的孔隙,可对污染物产生吸附作用。

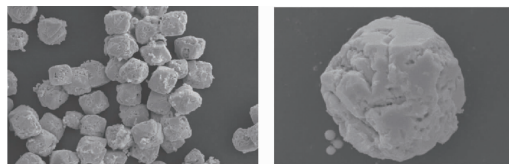


图1 铁酸铋的SEM照片

Fig.1 SEM image of BiFeO₃

2.2 铁酸铋催化类芬顿体系降解诺氟沙星的效果

2.2.1 H_2O_2 投加量的影响

在 pH 值为 3 条件下,考察 H_2O_2 投加量对诺氟沙星降解效果的影响,结果如图 2 所示。由图 2(a) 可知,当 H_2O_2 投加量由 0.2 mmol/L 增加到 1 mmol/L 时,体系对诺氟沙星的降解率逐渐升高,而继续增加投加量时降解率反而下降,说明过量的 H_2O_2 对诺氟沙星的降解有抑制作用。由图 2(b) 可知,当 H_2O_2 投加量为 0.2、1、5、10 mmol/L 时,诺氟沙星降解的表观速率常数 K_{app} 分别为 0.008 7、0.018 7、0.014 1、0.012 1 min^{-1} 。可见,当投加量为 1 mmol/L 时,系统对诺氟沙星的降解效果最好。 H_2O_2 过量投加反而会导致降解效果下降。

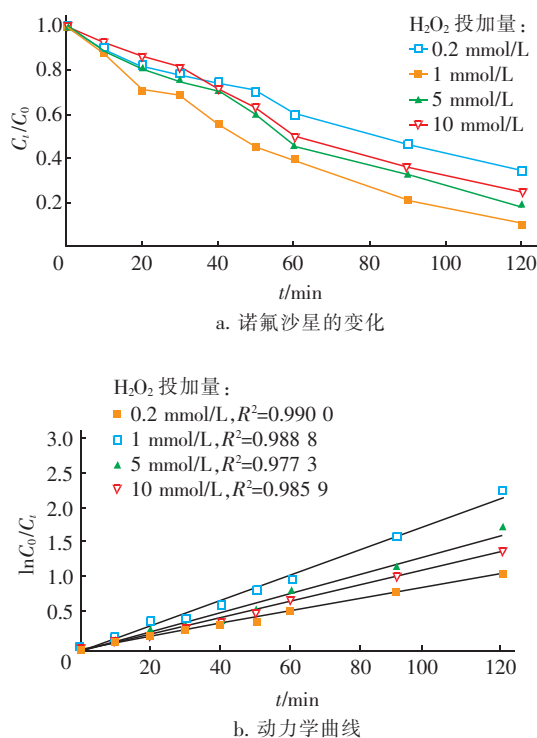
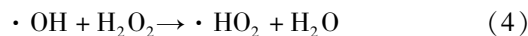
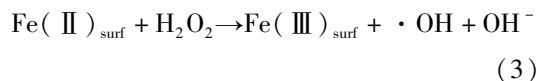
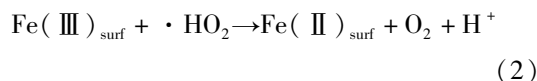
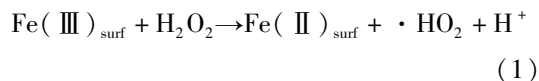


图2 H_2O_2 投加量对铁酸铋催化类芬顿体系降解诺氟沙星的影响

Fig. 2 Effect of H_2O_2 dosage on norfloxacin degradation in $\text{BiFeO}_3/\text{Fenton-like}$ system

铁酸铋催化反应的机理是表面的铁催化 H_2O_2 产生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$),从而有效降解诺氟沙星,而过量的 H_2O_2 会与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成氧化能力较低的 $\cdot\text{HO}_2$,从而导致降解效果变差。具体反应过程见式(1)~(4) [11-12]。



2.2.2 pH 值的影响

在 H_2O_2 投加量为 1 mmol/L 条件下,考察 pH 值对体系降解诺氟沙星的影响,结果如图 3 所示。可知,当 pH 值从 3 增大至 7 时,诺氟沙星降解率从 100% 下降至 60% 左右。伪一级动力学拟合结果表明,当 pH 值为 3、5、7 时,诺氟沙星降解的表观速率常数 K_{app} 分别为 0.023 0、0.021 0 和 0.006 7 min^{-1} 。可见,当 pH 值为 3 时,体系对诺氟沙星的降解效果最好,这与闫巍等的结论一致 [13]。分析原因,当 pH 值升高时,溶液中的 OH^- 浓度增加,抑制式(3)的进行,导致 $\cdot\text{OH}$ 的生成受阻,诺氟沙星的降解效率下降;同时中性或碱性条件下铁离子可能会转化为铁氧化物,不利于 H_2O_2 的催化 [14]。

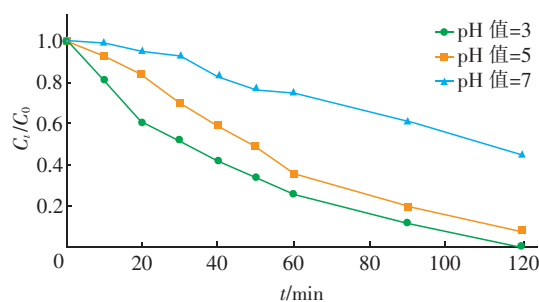


图3 pH 值对铁酸铋催化类芬顿体系降解诺氟沙星的影响
Fig. 3 Effect of pH value on norfloxacin degradation in $\text{BiFeO}_3/\text{Fenton-like}$ system

2.3 铁酸铋催化光芬顿体系降解探究

已有研究表明,芬顿体系与光、电、超声等联用能够有效提高污染物的去除率 [15]。铁酸铋是一种光催化材料,能够激发水分子产生 $\cdot\text{OH}$,从而实现污染物的降解 [16]。因此推测铁酸铋催化类芬顿体系中加入氙灯光照后,构建的铁酸铋催化光芬顿体系能够促进污染物的降解。

2.3.1 不同体系降解诺氟沙星的效果

图 4 为光照条件下不同体系对诺氟沙星降解的影响。可知,在 pH 值为 3 条件下,仅采用单独光照时,诺氟沙星有一定缓慢降解的趋势,120 min 后降解率为 12%;加入 1 g/L 的铁酸铋后,诺氟沙星降解效果增加明显,反应 120 min 后降解率在 60% 左右;

再投加 1 mmol/L 的 H_2O_2 后,诺氟沙星的降解率大大提高,20 min 时降解率即接近 99%。单独光照、铁酸铋光催化体系、铁酸铋催化光芬顿体系在 20 min 时对诺氟沙星的降解率分别为 2%、4% 和 99%,证明在铁酸铋催化类芬顿体系中增加光照能够显著提高对诺氟沙星的降解效果,实现污染物短时间的高效去除。这可能是因为光能激发铁酸铋产生空穴电子,空穴电子一方面促进 H_2O_2 的降解,另一方面可以促进 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转化,从而提高类芬顿体系中 $\cdot\text{OH}$ 的产生效率,实现对诺氟沙星的降解^[17]。

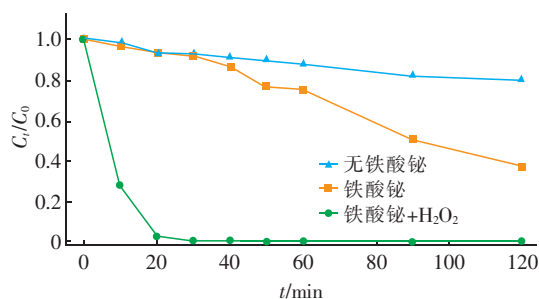


图4 光照条件下不同体系对诺氟沙星降解的影响

Fig. 4 Degradation of norfloxacin in different systems with illumination condition

2.3.2 pH 值的影响

图5为pH值对铁酸铋催化光芬顿体系降解诺氟沙星的影响。

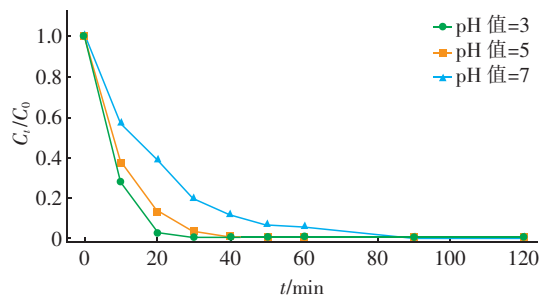


图5 pH值对铁酸铋催化光芬顿体系降解诺氟沙星的影响

Fig. 5 Effect of pH value on norfloxacin degradation in BiFeO_3 /photo-Fenton system

从图5可以看出,pH值为3时系统对诺氟沙星的去除效果最好,20 min 时反应已基本完毕,明显快于铁酸铋催化类芬顿降解诺氟沙星试验。伪一级动力学拟合结果表明,当pH值为3、5、7时,诺氟沙星降解的表观速率常数 K_{app} 分别为 0.180、0.110、0.059 min^{-1} 。可见,当pH值为3时体系对诺氟沙星的降解效果最好,且 K_{app} 值大于pH值为3时铁酸

铋催化类芬顿试验相应值。根据2.2.2节,当pH值为7时,反应120 min后诺氟沙星的降解率约为60%,而在铁酸铋催化光芬顿体系中,反应不到90 min 诺氟沙星已基本降解完毕,说明光照能够提高体系的pH值适用范围。

2.3.3 材料稳定性及可循环性研究

图6为铁酸铋催化剂重复使用的效果。可以看出,重复使用第4次时,诺氟沙星的降解率仍能够在120 min内达到100%,说明材料具有良好的重复使用性。对重复性试验结束后的样品上清液进行ICP检测,发现无金属离子溶出,说明制备的铁酸铋材料性质稳定,可重复使用。

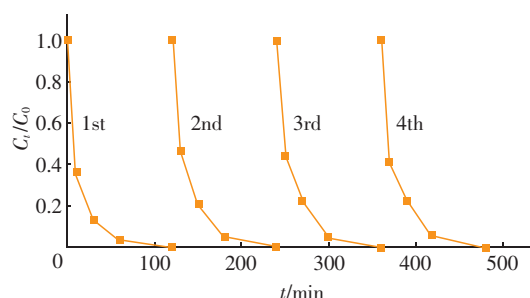


图6 铁酸铋催化剂重复使用的效果

Fig. 6 Reuse effect of BiFeO_3

3 结论

① 铁酸铋是一种良好的非均相芬顿催化剂, H_2O_2 投量和pH值是影响铁酸铋催化类芬顿体系降解诺氟沙星效果的重要影响因素, H_2O_2 投加过量会使诺氟沙星降解效果降低,且在酸性条件下降解效果较好。当pH值为3、 H_2O_2 投加量为1 mmol/L、铁酸铋催化剂投加量为1.0 g/L时,诺氟沙星的降解效果最好,120 min后降解率达到100%。

② 与铁酸铋催化类芬顿体系相比,增加光照能够显著加快诺氟沙星的降解,20 min后诺氟沙星的降解率即可达到100%,且扩大了体系pH值的适用范围,当pH值为7时铁酸铋催化光芬顿体系在90 min左右时对诺氟沙星的降解率接近100%,能够在近中性条件下实现对诺氟沙星的有效降解。

③ 铁酸铋重复使用4次后,体系对诺氟沙星的降解率仍能够在120 min内达到100%,且没有金属离子的溶出,说明材料性质稳定,可重复使用。

参考文献:

[1] Li S Z, Li X Y, Cui Z F, et al. Application of

- ultrafiltration to improve the extraction of antibiotics[J]. Sep Purif Technol, 2004, 34(1/3): 115 - 123.
- [2] 张娣, 王懿萱, 牛红云, 等. 纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解诺氟沙星[J]. 环境科学, 2011, 32(10): 2943 - 2948.
- Zhang Di, Wang Yixuan, Niu Hongyun, *et al.* Degradation of norfloxacin by nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. Environmental Sciences, 2011, 32(10): 2943 - 2948 (in Chinese).
- [3] Allen H K, Donato J, Wang H H, *et al.* Call of the wild: antibiotic resistance genes in natural environments[J]. Nat Rev Microbiol, 2010, 8(4): 251 - 259.
- [4] Ferber D. From pigs to people: the emergence of a new superbug[J]. Science, 2010, 329(5995): 1010 - 1011.
- [5] Li B, Zhang T. Biodegradation and adsorption of antibiotics in the activated sludge process[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(9): 3468 - 3473.
- [6] Koyuncu I, Arkan O A, Wiesner M R, *et al.* Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes [J]. J Membr Sci, 2008, 309(1/2): 94 - 101.
- [7] Alexy R, Kumpel T, Kümmerer K. Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test [J]. Chemosphere, 2004, 57(6): 505 - 512.
- [8] Haque M M, Muneer M. Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide[J]. J Hazard Mater, 2007, 145(1/2): 51 - 57.
- [9] 江传锐, 魏清伟, 卓琼芳, 等. 纳米铁酸盐光催化剂的制备及其在废水处理中的应用综述[J]. 化工环保, 2015, 35(1): 27 - 33.
- Jiang Chuanrui, Guo Qingwei, Zhuo Qiongfang, *et al.* Review on preparation of nano ferrite photocatalyst and its application in wastewater treatment [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2015, 35(1): 27 - 33 (in Chinese).
- [10] 何剑. 纳米结构 BiFeO_3 光催化降解有机污染物及其光电化学性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2013.
- He Jian. The Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant and Photoelectrochemical Properties of Nanoscale BiFeO_3 [D]. Suzhou: Soochow University, 2013 (in Chinese).
- [11] Rusevova K, Köferstein R, Rosell M, *et al.* LaFeO_3 and BiFeO_3 perovskites as nanocatalysts for contaminant degradation in heterogeneous Fenton-like reactions[J]. Chem Eng J, 2014, 239: 322 - 331.
- [12] Duesterberg C K, Mylon S E, Waite T D. pH effects on iron-catalyzed oxidation using Fenton's reagent [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(22): 8522 - 8527.
- [13] 闫巍, 余智勇, 田江南, 等. Fe_3O_4 - 膨润土作为电 Fenton 催化剂用于降解橙黄 G [J]. 工业水处理, 2018, 38(2): 40 - 43.
- Yan Wei, Yu Zhiyong, Tian Jiangnan, *et al.* Research on Fe_3O_4 - bentonite used as electric Fenton catalyst applied to the degradation of orange G [J]. Industrial Water Treatment, 2008, 38(2): 40 - 43 (in Chinese).
- [14] 孟宁, 欧晓霞, 秦雷云, 等. 芬顿氧化法降解水溶液中甲基橙的研究[J]. 绿色科技, 2018(8): 61 - 63.
- Meng Ning, Ou Xiaoxia, Qin Leiyun, *et al.* Oxidation of methyl orange in aqueous solution by Fenton [J]. Journal of Green Science and Technology, 2018(8): 61 - 63 (in Chinese).
- [15] 高樱, 刘金涛, 王宇晶, 等. 改性光催化剂的制备与表征及其在光芬顿中的应用[J]. 西安工业大学学报, 2018, 38(3): 250 - 256.
- Gao Ying, Liu Jintao, Wang Yujing, *et al.* Modified photocatalyst: Preparation, characterization and applications in UV - Fenton [J]. Journal of Xi'an Technology University, 2018, 38(3): 250 - 256 (in Chinese).
- [16] Soltani T, Entezari M H. Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013, 377: 197 - 203.
- [17] Cai C, Zhang Z Y, Liu J, *et al.* Visible light-assisted heterogeneous Fenton with ZnFe_2O_4 for the degradation of Orange II in water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 182: 456 - 468.



作者简介: 王柯阳(1997 -), 男, 江苏常州人, 本科在读, 主要研究方向为市政规划与设计。

E-mail: 840875035@qq.com

收稿日期: 2018 - 11 - 15