

钴改性硅矿石/臭氧催化氧化环丙沙星的性能

罗力莎^{1,2}, 马 军², 于凤丽¹, 惠远峰¹, 葛 及¹, 辛丙靖¹, 孙鑫瑶¹

(1. 吉林化工学院 资源与环境工程学院, 吉林 吉林 132021; 2. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 采用浸渍法制备 Co_3O_4 /硅矿石复合催化剂 (CoSO), 并对制备条件进行了优化。通过 EDS、XRD、BET 等方法对催化剂进行表征, 同时比较了单独臭氧氧化、硅矿石吸附、CoSO 吸附、SO/臭氧催化氧化和 CoSO/臭氧催化氧化体系对环丙沙星 (CIP) 的降解能力。结果表明, Co_3O_4 可成功负载于天然硅矿石表面, 当浸渍液 (硝酸钴) 浓度为 0.5 mol/L、焙烧时间为 5 h、焙烧温度为 500 °C 时, 制备的 CoSO 复合催化剂活性最高。采用 CoSO/臭氧催化氧化 CIP, 30 min 后对 CIP 的去除率为 91.5%, 比单独臭氧氧化及 SO/臭氧催化氧化分别提高了 49% 和 25%。另外, 单独臭氧氧化、SO/臭氧催化氧化和 CoSO/臭氧催化氧化体系对 CIP 的降解过程符合拟一级反应动力学, 并且 CoSO/臭氧催化氧化体系对 CIP 的降解动力学常数为 0.082 min^{-1} , 分别为单独臭氧氧化和 SO/臭氧催化氧化的 4.8 和 2.4 倍。

关键词: 钴; 硅矿石; 臭氧催化氧化; 环丙沙星; 动力学

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)01-0082-05

Catalytic Ozonation of Ciprofloxacin by Cobalt Modified Silicon Ore

LUO Li-sha^{1,2}, MA Jun², YU Feng-li¹, HUI Yuan-feng¹, GE Ji¹, XIN Bing-jing¹,
SUN Xin-yao¹

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132021, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The composite Co_3O_4 /silicon ore (CoSO) was prepared by impregnation method, and the preparation conditions were optimized. EDS, XRD, and BET were utilized to characterize the catalyst. The ciprofloxacin (CIP) degradation capacity of ozonation, silicon ore adsorption, CoSO adsorption, SO/catalytic ozonation, and CoSO/catalytic ozonation systems were compared. The results showed that Co_3O_4 was successfully coated on the natural SO. When the soaking solution was 0.5 mol/L $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, calcination time was 5 h, and calcination temperature was 500 °C, the prepared CoSO exhibited a high activity in the oxidation of CIP. The CIP removal rate reached 91.5% by CoSO/catalytic ozonation in 30 min, which was 49% and 25% higher than that of ozonation and SO/catalytic ozonation, respectively. In addition, the degradation of CIP followed the pseudo-first-order reaction kinetic. The rate constant in CoSO/catalytic ozonation was 0.082 min^{-1} , which was 4.8 times of ozonation, and 2.4 times

基金项目: 吉林省自然科学基金资助项目(20150101093C)

通信作者: 马军 E-mail: majun@hit.edu.cn

of SO/catalytic ozonation

Key words: cobalt; silicon ore; catalytic ozonation; ciprofloxacin; dynamics

近年来,氟喹诺酮类抗生素(FQs)被广泛应用于畜牧业、水产养殖业和医药等领域^[1]。由于不能被生物体完全新陈代谢,使得该类抗生素进入到环境中^[2],从而导致化学污染及基因污染,威胁人类健康,已引起了环境保护人员的关注。非均相臭氧催化氧化技术可有效去除水中的抗生素类污染物^[3],该技术具有氧化效率高、催化剂易分离回收、操作管理方便等优点。固体催化剂多采用金属、金属氧化物或以多孔材料为载体的负载型金属氧化物催化剂,其中常用的多孔材料包括碳基多孔材料^[4-6]、蜂窝陶瓷^[7]、介孔分子筛^[8-10]、黏土及硅酸盐矿物^[11-12]等。由于天然硅矿石(SO)具有分布广泛、存储量大、成本低廉、多孔结构、比表面积较大等优点,因此可作为催化剂载体,在大规模水处理工业生产方面具有较好的应用前景。

笔者采用硝酸盐溶液浸渍法对天然硅矿石进行改性,以 Co_3O_4 作为活性组分,制备 Co_3O_4 /硅矿石复合催化剂(CoSO),并优化制备条件。以典型氟喹诺酮类抗生素——环丙沙星(CIP)作为目标污染物,考察 CoSO /臭氧催化氧化CIP的效果。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

主要仪器:臭氧发生器、紫外分光光度计、低温恒温槽、磁力搅拌器、电热恒温鼓风干燥箱、箱式电阻炉、扫描电镜-能谱仪(SEM-EDS)、X射线衍射仪、比表面积及孔隙度测定仪。

主要试剂:环丙沙星(分析纯),硝酸钴(分析纯),试验用水均为去离子水。硅矿石来自哈尔滨工业大学高级氧化重点实验室。

1.2 催化剂的制备方法

首先用去离子水清洗天然硅矿石,以去除表面杂质,并在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干,通过高速万能粉碎机将硅矿石磨细至 $40\sim 60$ 目,然后在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下煅烧 2 h 对硅矿石进行活化。准确称取一定质量的硝酸钴配制硝酸钴溶液,浓度分别为 0.1 、 0.3 、 0.5 、 1.0 、 1.5 mol/L ,称取 5 g 活化后的硅矿石,投入硝酸钴溶液中,在摇床中振荡 24 h ($30\text{ }^\circ\text{C}$ 、 120 r/min),过滤后将沉淀物放入 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干 24 h 。最后在马福炉($200\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$)中焙烧 $2\sim 6\text{ h}$,即可以

获得 CoSO 复合催化剂。

1.3 CIP的降解试验

在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴条件下,当臭氧发生器产生的气体臭氧浓度为 1.2 mg/L 、气体流速为 200 mL/min 时,将臭氧通入反应器中,反应器内装有 400 mL 、浓度为 30 mg/L 的环丙沙星溶液(pH 值为 7),反应时间为 30 min ,每 5 min 取样 1 次。水样经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 有机滤膜过滤后,采用紫外可见分光光度计在 276 nm 处测定吸光度^[13]。在进行臭氧催化氧化试验时,将 1.0 g/L 的催化剂投入反应器后立即开启磁力搅拌器,同时通入臭氧并开始计时,其他条件同上。

1.4 分析方法

采用SEM-EDS分析催化剂含有的元素,其工作电流为 $15\text{ }\mu\text{A}$,工作电压为 15 kV ,催化剂表面喷金。采用比表面积分析仪测定催化剂的比表面积。采用X射线衍射仪测定催化剂的晶体结构,辐射源为 $\text{CuK}\alpha$ 靶,管电压为 40 kV ,管电流为 100 mA ,扫描角度为 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度为每分钟 4° 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD分析

图1为硅矿石改性前后的XRD图谱。

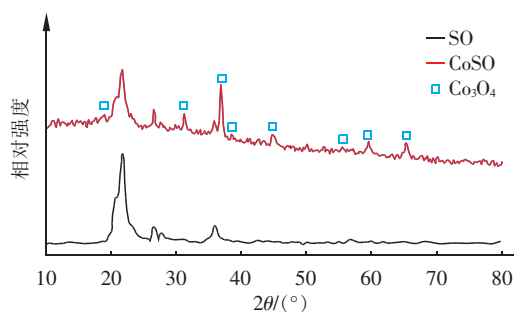


图1 硅矿石改性前后的XRD图谱

Fig.1 XRD image of silicon ore before and after modification

从图1可以看出,硅矿石的衍射峰属于方石英和低温石英,与JCPDS卡片中89-3607和85-1054相匹配。经过改性后, CoSO 复合催化剂上出现了 19.0° 、 31.3° 、 36.9° 、 44.8° 、 59.4° 和 65.2° 等衍射峰,这些衍射峰属于 Co_3O_4 的特征衍射峰,与JCPDS卡片中42-1467相匹配。另外,在 CoSO 复合催化剂

上属于原硅矿石的特征衍射峰略微变弱,可能是由于 Co_3O_4 均匀地分散在硅矿石的表面造成的。综上所述, Co_3O_4 已成功负载在硅矿石上。

2.1.2 EDS 分析

EDS 的分析结果表明,SO 中 O、Al、Si 的含量分别为 54.164%、1.841% 和 43.994%; CoSO 复合催化剂含有 O、Al、Si、Co 元素,含量分别为 51.701%、2.202%、34.927% 和 11.170%。可以看出,硅矿石和 CoSO 复合催化剂的主要元素均为 Si 和 O,而在 CoSO 中还检测出了钴元素,说明 CoSO 复合催化剂中成功掺杂了一定量的钴。

2.1.3 BET 分析

经测定,硅矿石的比表面积为 $75 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$,孔的平均尺寸为 12.95 nm ; CoSO 的比表面积为 $57 \text{ m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.17 \text{ cm}^3/\text{g}$,孔的平均尺寸为 11.90 nm 。可以看出, CoSO 的比表面积、孔容及孔的平均尺寸均略低于硅矿石,可能是由于经过浸渍焙烧后,金属氧化物负载在硅矿石载体的孔洞内,增加了孔壁的厚度,缩小了孔洞尺寸,因此降低了 CoSO 的比表面积。另外,焙烧作用也可能使催化剂颗粒结块,从而降低了 CoSO 的比表面积。SO 及 CoSO 复合催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线均属于典型的不可逆等温线 IV,在 P/P_0 为 $0.5 \sim 1.0$ 范围内均有回滞环,属于 H3 型,说明硅矿石及改性硅矿石催化剂表面存在介孔结构^[14]。

2.2 CoSO 复合催化剂制备条件优化

2.2.1 硝酸钴浓度对催化剂活性的影响

试验结果表明,改性后的 CoSO 复合催化剂的活性均高于天然硅矿石,并且随着浸渍液浓度的增加,非均相臭氧催化氧化体系对 CIP 的去除率呈现先增加后减小的趋势。当硝酸钴浓度从 0.1 mol/L 提高至 0.5 mol/L 时,对 CIP 的去除率从 82.2% 增加至 91.5%。继续增加硝酸钴的浓度至 1.5 mol/L 后,对 CIP 的去除率下降至 78.9%。分析原因,当浸渍液的浓度较低时,经过浸渍焙烧后形成的金属氧化物含量较少,催化剂的催化活性较低。随着浸渍液浓度的升高,硅矿石表面的金属氧化物含量增加,提高了催化氧化效果,因此对 CIP 的去除率增大。但是,过多的金属氧化物负载会缩小孔尺寸,降低催化剂的比表面积,减少活性位点,从而降低对 CIP 的去除率。另外,CIP 的臭氧催化氧化降解反应符合拟一级反应动力学(见图 2),当浸渍液浓度为

0.5 mol/L 时,一级反应速率常数 k 最大,降解速度最快。

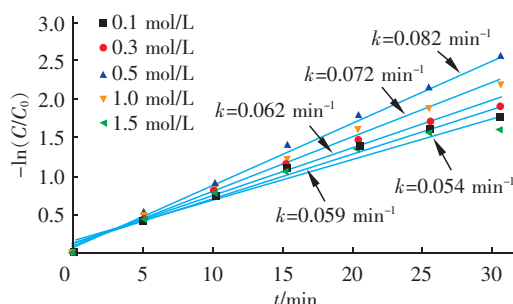


图2 不同硝酸钴浓度下 CoSO /臭氧催化氧化体系降解 CIP 的动力学

Fig. 2 Kinetics of CIP degradation by CoSO /catalytic ozonation in different cobalt nitrate concentrations

2.2.2 焙烧温度对催化剂活性的影响

图 3 为焙烧温度对催化剂活性的影响。可知,当焙烧温度为 200°C 时, CoSO 复合催化剂的活性最低,反应 30 min 后, CoSO /臭氧催化氧化体系对 CIP 的去除率仅为 58.5%。随着焙烧温度的提高,催化剂的催化活性逐渐提高,当温度由 200°C 升高到 500°C 时,对 CIP 的去除率由 58.5% 升高至 91.5%,而升高至 600°C 后,催化剂的催化活性迅速下降,对 CIP 的去除率仅为 70.3%。当焙烧温度分别为 200°C 、 300°C 、 400°C 、 500°C 时,一级反应速率常数逐渐增大,分别为 0.029 、 0.032 、 0.071 、 0.082 min^{-1} 。而继续升温至 600°C 时,速率常数下降至 0.040 min^{-1} ,即降解速度变慢。

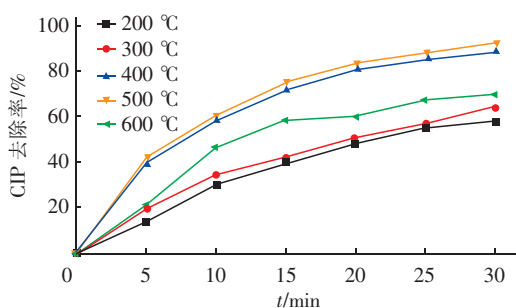


图3 焙烧温度对催化剂活性的影响

Fig. 3 Effect of calcination temperature on activity of catalyst

2.2.3 焙烧时间对催化剂活性的影响

图 4 为焙烧时间对催化剂活性的影响。可以看出,随着焙烧时间的增加, CoSO 复合催化剂的催化活性逐渐提高,当焙烧时间为 5 h 时,催化活性最高,反应 30 min 后对 CIP 的去除率为 92.1%,而当

焙烧时间增加至6 h时,CoSO复合催化剂的催化活性降低。不同焙烧时间制备的催化剂的催化活性从大到小排序为:5 h>4 h>6 h>3 h>2 h。当焙烧时间分别为2、3、4、5、6 h时,一级反应速率常数分别为0.041、0.045、0.071、0.082和0.055 min⁻¹。可见,焙烧时间为5 h的动力学常数为2 h的2倍,即该焙烧时间制备的催化剂降解CIP的速度最快。

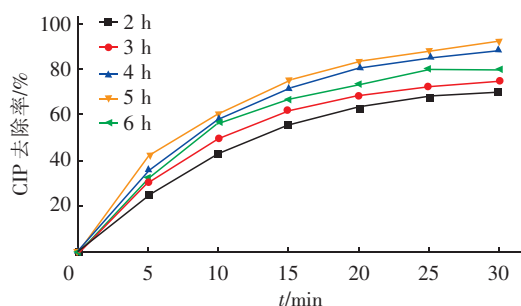


图4 焙烧时间对催化剂活性的影响

Fig. 4 Effect of calcination time on activity of catalyst

综上所述,在硝酸钴浓度为0.5 mol/L、焙烧时间为5 h、焙烧温度为500 ℃条件下,制备的CoSO复合催化剂与臭氧联用后的催化氧化性能最好。

2.3 不同反应体系对CIP的降解效果

考察了单独臭氧氧化、SO吸附、CoSO吸附、SO/臭氧催化氧化和CoSO/臭氧催化氧化体系对CIP的降解效果,结果如图5所示。

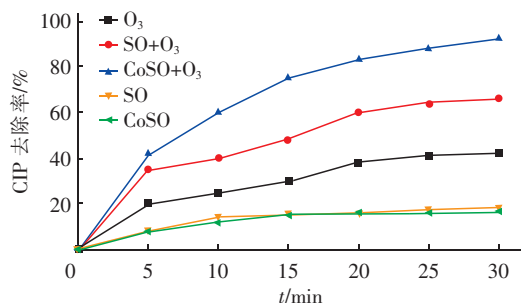


图5 不同反应体系对CIP的降解效果

Fig. 5 Degradation of CIP by different reaction systems

从图5可以看出,反应30 min后,SO和CoSO对CIP的去除率分别为18.5%和16.7%,SO的吸附性能略高于CoSO。这可能是由于CoSO复合催化剂的比表面积小于SO,且表面的吸附活性位点较少,影响了CoSO的吸附能力。但是,以硅矿石为载体的钴改性催化剂与其他改性天然矿物材料相比,仍具有良好的吸附性能^[15-16]。经过30 min的单独臭氧氧化后,对CIP的去除率仅为42.5%,说明单独臭氧氧化作用对CIP的降解能力有限。当臭氧反

应体系中投加一定量的SO及CoSO复合催化剂后,对CIP的去除率明显提高,分别达到66.5%和91.5%。另外,CoSO/臭氧催化氧化体系降解CIP的一级反应速率常数为0.082 min⁻¹,分别为单独臭氧氧化和SO/臭氧催化氧化速率常数的4.8和2.4倍。本试验中对CIP的去除主要是由于吸附、臭氧氧化和·OH氧化的协同作用,因此具有良好吸附能力的CoSO复合催化剂对抗生素的降解具有明显的促进作用。

3 结论

采用浸渍法成功制备了CoSO复合催化剂,Co₃O₄可均匀负载于天然硅矿石表面,且具有较大的比表面积,与臭氧联用后,提高了降解CIP的效果。浸渍液浓度、焙烧时间、焙烧温度等条件对催化剂的活性均有较大影响,在最优催化剂制备条件下,CoSO/臭氧催化氧化体系对CIP(30 mg/L)的去除率为91.5%,相较于单独臭氧氧化提高了49%,其一级反应动力学速率常数是单独臭氧氧化的4.8倍。由于制备CoSO复合催化剂的原料广泛、价格低廉,且制备方法简单,因此工业应用价值较大。

参考文献:

- [1] Paul T, Miller P L, Strathmann T J. Visible-light-mediated TiO₂ photocatalysis of fluoroquinolone antibacterial agents [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(13): 4720-4727.
- [2] 陈世界. 二种氟喹诺酮类抗生素光催化氧化处理方法研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
Chen Shijie. Study on Photocatalytic Oxidation Processing Methods of Two Kinds of Fluoroquinolone Antibiotics[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014 (in Chinese).
- [3] 杨文焕, 王超慧, 高乃云, 等. 环丙沙星在水中的高级氧化去除方法研究进展[J]. 应用化工, 2016, 45(10): 1959-1964, 1968.
Yang Wenhuan, Wang Chaohui, Gao Naiyun, et al. Research progress of oxidation removal methods of ciprofloxacin in water[J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(10): 1959-1964, 1968 (in Chinese).
- [4] Akhtar J, Amin N A S, Aris A. Combined adsorption and catalytic ozonation for removal of sulfamethoxazole using Fe₂O₃/CeO₂ loaded activated carbon[J]. Chem Eng J, 2011, 170(1): 136-144.
- [5] Li X K, Zhang Q Y, Tang L L, et al. Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid by activated carbon and nickel

- supported activated carbon prepared from petroleum coke [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 163(1): 115 – 120.
- [6] Orge C A, Orfao J J M, Pereira M F R. Catalytic ozonation of organic pollutants in the presence of cerium oxide-carbon composites [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 102(3/4): 539 – 546.
- [7] Zhao L, Ma J, Sun Z Z, *et al.* Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 83(3/4): 256 – 264.
- [8] Kwong C W, Chao C Y H, Hui K S, *et al.* Catalytic ozonation of toluene using zeolite and MCM-41 materials [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(22): 8504 – 8509.
- [9] Huang R H, Yan H H, Li L S, *et al.* Catalytic activity of Fe/SBA-15 for ozonation of dimethyl phthalate in aqueous solution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 106(1/2): 264 – 271.
- [10] Hou L W, Zhang H, Wang L G, *et al.* Ultrasound-enhanced magnetite catalytic ozonation of tetracycline in water [J]. *Chem Eng J*, 2012, 229: 577 – 584.
- [11] Liotta L F, Gruttadauria M, Carlo G D, *et al.* Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 162(2/3): 588 – 606.
- [12] Valdésa H, Farfán V J, Manoli J A, *et al.* Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by natural zeolite and volcanic sand [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 165(1/3): 915 – 922.
- [13] 罗力莎, 邹东雷, 陈宇溪, 等. 负载型银掺杂二氧化钛光催化降解盐酸四环素特性研究 [J]. *环境与健康杂志*, 2017, 34(9): 820 – 824.
- Luo Lisha, Zou Donglei, Chen Yuxi, *et al.* Photocatalytic degradation characteristics of tetracycline hydrochloride by immobilized Ag-doped TiO_2 [J]. *Journal of Environ-*
- ment and Health*, 2017, 34(9): 820 – 824 (in Chinese).
- [14] 亓丽丽. 非均相臭氧催化氧化对氯苯酚机理研究及其工艺应用 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- Qi Lili. Mechanism Research and Application Process of Catalytic Ozonation for Degradation of 4-chlorophenol [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013 (in Chinese).
- [15] Moussavi G, Khosravi R, Omran N R. Development of an efficient catalyst from magnetite ore: Characterization and catalytic potential in the ozonation of water toxic contaminants [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 445/446: 42 – 49.
- [16] Gümüş D, Akbal F. A comparative study of ozonation, iron coated zeolite catalyzed ozonation and granular activated carbon catalyzed ozonation of humic acid [J]. *Chemosphere*, 2017, 174: 218 – 231.



作者简介: 罗力莎(1981 –), 女, 吉林省吉林市人, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为污水处理理论及应用。

E-mail: luolisha408@163.com

收稿日期: 2018-08-05

落实绿色发展理念, 全面推行河长制