

# 铁铜双金属复合类Fenton催化剂的制备及用于处理阿莫西林模拟废水研究

\*李梁伟 黄玺瞳 韩严和 李再兴 王楠楠\*

(北京石油化工学院 北京 102617)

**摘要:** 针对粉末状类Fenton催化剂难以回收再利用的难题,采用煅烧法制备球形铁铜双金属复合催化剂,优化了催化剂制备条件(成分配比、煅烧条件和氮气流量),表征了催化剂的表面形态,考查了阿莫西林降解动力学,探讨了催化剂催化机理,并利用以该催化剂为核心的类Fenton催化体系处理阿莫西林模拟废水。反应在最优条件下阿莫西林去除率可达到99.9%。

**关键词:** 类Fenton过程; 双金属复合催化剂; 过氧化氢; 阿莫西林

**中图分类号:** TQ426.82

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.20087/j.cnki.1672-8114.2024.05.027

## Preparation of Fe-Cu Bimetallic Composite Fenton-like Catalyst and Study on Simulated Wastewater Treatment of Amoxicillin

Li Liangwei, Huang Xitong, Han Yanhe, Li Zaixing, Wang Nannan\*

(Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing, 102617)

**Abstract:** Aiming at the problem that powdered Fenton catalysts are difficult to recycle and reuse, a spherical Fe-Cu bimetallic composite catalyst was prepared by calcination method. The catalyst preparation conditions (composition ratio, calcination conditions and nitrogen flow) were optimized, the surface morphology of the prepared catalyst was characterized, the degradation kinetics of amoxicillin were investigated, and the catalytic mechanism of catalysts was discussed. The Fenton-like catalytic system driven by the catalyst was used to treat amoxicillin simulated wastewater. The removal rate of amoxicillin can reach 99.9% under optimal conditions.

**Key words:** Fenton-like process; bimetallic composite catalyst; hydrogen peroxide; Amoxicillin

抗生素可以显著降低人类、禽畜等因病原体感染而患病的风险,但由于其具有的难降解性使其容易在自然环境中沉积,对生态系统造成危害<sup>[1]</sup>。因此,如何深度、高效地处理抗生素制药废水,成为当前制药废水处理领域里的热点话题。

目前,类Fenton方法为处理抗生素废水的有效方法,具有工艺简单、反应条件温和的优点,在该体系中铁基催化剂为常用催化剂,但存在铁泥多、pH范围窄的缺点<sup>[2]</sup>。纳米零价铁因具有高比表面积和优异的还原性能而被广泛应用<sup>[3]</sup>。但其表面易钝化,重复利用性较差。双金属催化剂应运而生,本研究引入了过渡金属铜。铜的引入将会促进催化剂界面电子转移,使得催化剂内部出现强相互作用,并可减少催化剂表面钝化现象的产生。与Nguyen等人<sup>[4]</sup>采用共沉淀法合成的铁铜双金属纳米材料和Xia等人<sup>[5]</sup>通过电沉积的方法制备的微纳米多维结构的铁铜合金相比,本研究通过煅烧法制备的球形铁铜双金属复合催化剂,虽然其比表面积相对较小,但反应过程中不会产生大量铁泥。且通过SEM表征可以看出制备的催化剂表面活性位点较多,催化活性较高。此外,废水一般为中性,催化剂的加入可以促使体系整体pH达到碱性环境,而该

催化剂在碱性条件下(pH为8~10)去除效果更优。

本研究采用纳米零价铁作为基体、氧化铜作为活性组分、羧甲基纤维素钠为粘结剂制备铁铜双金属复合球形催化剂。以阿莫西林为目标污染物,探究了制备催化剂的最优条件,表征了其表面形态,考查了阿莫西林降解动力学,并初步探究了催化剂作用机理,以期基于非均相类Fenton降解有机污染物的催化剂制备提供新的思路。

### 1. 试验部分

#### (1) 试验试剂与仪器

阿莫西林,型号61336-70-7,上海迈瑞尔;纳米零价铁,中航中迈金属材料有限公司;氧化铜,中冶铸研;过氧化氢(30%),优级纯,上海沪试实验室器材股份有限公司;羧甲基纤维素钠,化学纯,上海沪试实验室器材股份有限公司。

高效液相色谱(Waters 1525, Binary HPLC Pump)、85-2恒温磁力搅拌器(LKTC-B1-T)、pH计(PHSJ-4F),上海仪电科学仪器股份有限公司;电热恒温干燥箱(DH-201),天津市中环实验电炉有限公司;管式气氛炉(OTF-1200X),合肥科晶材料技术有限公司。

## (2) 催化剂制备

①催化剂的配制。催化剂采用煅烧法制备。具体步骤如下：按照比例称量所需药品，用玻璃棒充分搅拌混合均匀，加水，造粒，将制备好的催化剂粒子放入电热恒温干燥箱中烘干3h至恒重。然后转移至管式气氛炉850℃恒温煅烧。煅烧完成后冷却至室温，装入密封袋备用。

②催化剂性能评价。实验选择阿莫西林作为目标污染物，以验证所制备的催化剂催化类Fenton反应对抗生素废水的处理能力。使用高效液相色谱测定阿莫西林的含量。色谱条件为色谱柱：Waters X Bridge C18，4.6mm×150mm；流动相为：甲醇：磷酸二氢钾=16:84；柱温：30℃；进样量：20μL；检测波长为228nm。

## 2. 结果与讨论

### (1) 催化剂制备条件的优化

①成分配比。制备催化剂时，不同组分的质量比及粘结剂含量会影响催化剂内部的结构和作用机理，进而影响污染物的去除效果。铁铜质量比影响如图1(a)所示，Fe:Cu=1:6时，反应7min阿莫西林的去除率达到了86.4%。这可能是因为加入催化剂后体系的初始pH=8左右，Fe组分在此pH下受到限制，而Cu组分在此pH下活性较高，在该体系中发挥主要作用<sup>[6]</sup>。但实验结果表明，Cu的比例越高催化剂强度越小。因此，后续实验选择Fe:Cu=1:6作为最佳质量比。粘结剂含量对催化剂效果影响如图1(b)所示，粘结剂含量为6%时，反应14min阿莫西林的去除率达到了95.2%。粘结剂增加会使催化剂内部结构紧凑从而增强铁铜之间的相互作用，且研究表明粘结剂可以与纳米零价铁形成配位键，克服范德华力、减少纳米零价铁的团聚<sup>[7]</sup>。但是当粘结剂含量过多时会使催化剂结构致密，活性表面积降低，且粘结剂为非活性组分，占比多会影响催化效果。因此，在后续实验中，制备催化剂时添加6%的粘结剂。

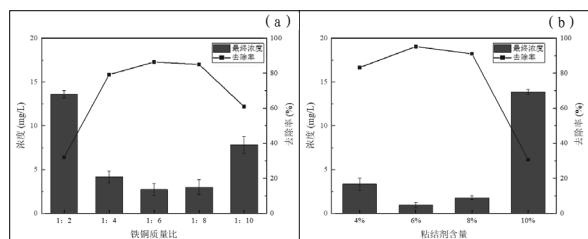


图1 (a) 铁铜质量比对催化剂效果的影响；(b) 粘结剂含量对催化剂效果的影响

②煅烧条件。在进行催化剂制备时，煅烧温度和煅烧时间是决定催化剂强度和效果的重要因素。煅烧温度结果如图2(a)所示，650℃时反应7min，阿莫西林去除率最高达到了99.9%。但实验结果表明，温度小

于850℃时所制备的催化剂强度不够，在反应过程中催化剂易碎。然而当煅烧温度超过900℃会产生烧结现象，使活性金属物种迁移或团聚进而导致催化剂活性降低或失活<sup>[8]</sup>。因此综合经济因素和实验效果，后续实验选择850℃为最佳煅烧温度。煅烧时间结果如图2(b)所示，煅烧0.5h催化剂催化效果最好，但强度不够。煅烧1h即可得到所需强度催化剂。此外，煅烧时间的增加可能会导致晶粒尺寸不断加大使样品比表面积下降，影响催化效果。因此综合经济因素和实验效果选择1h为最佳煅烧时间。

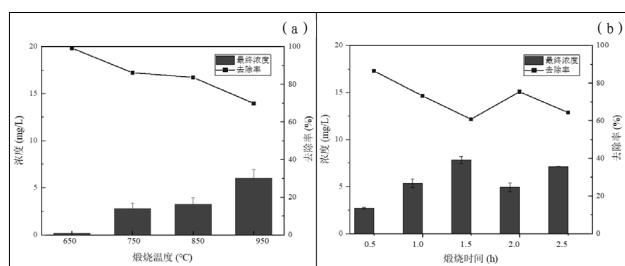


图2 (a) 煅烧温度对催化剂效果的影响；(b) 煅烧时间对催化剂效果影响

③氮气流量。在进行催化剂制备时，氮气流量不同可能会影响催化剂氧化程度，进而影响实验效果。氮气流量影响结果如图3所示，氮气流量为0.5L/min时反应14min，阿莫西林去除率达到了最高95.4%。当氮气流量为0.3L/min时，氮气不足可能会导致煅烧过程催化剂被氧化，影响催化效果。而氮气流量超过0.5L/min时去除率有所下降，可能是因为氮气通入过多影响了煅烧体系温度。综合经济因素和实验效果选择0.5L/min为最佳氮气流量。

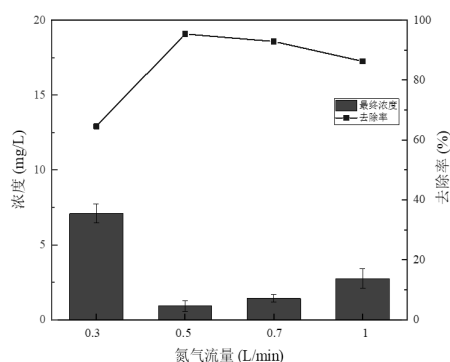


图3 氮气流量对催化剂效果的影响

### (2) 催化剂的表面形貌

催化剂的表面形貌如图4所示。从图4可以看出纳米零价铁和氧化铜在高温煅烧作用下，出现了团聚结构，而这种结构可为催化类Fenton反应提供更多的活性位点，提升废水中阿莫西林的降解效果。

### (3) 阿莫西林降解动力学

在上述最佳条件下制备出的催化剂在催化剂投加

量=8g/L,  $C_{\text{AMO}}=20\text{mg/L}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=4\text{mmol/L}$ , 初始pH=8.7的条件下进行实验降解阿莫西林模拟废水, 得到动力学曲线如图5所示。

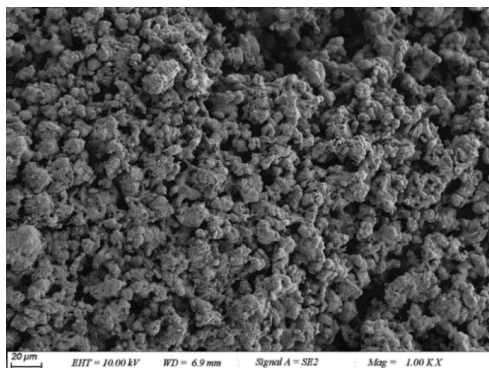


图4 铁铜双金属复合催化剂SEM图

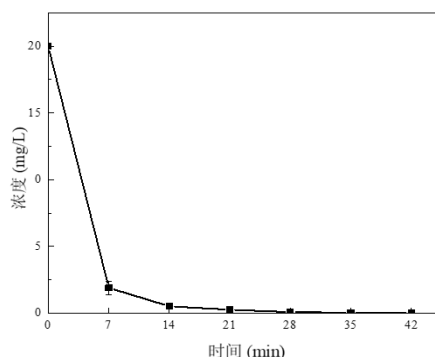


图5 降解阿莫西林动力学曲线

从图5可以看出, 在反应7min内阿莫西林被快速降解, 之后随着时间的增加降解趋势逐渐平稳, 最终去除率可以达到99.9%。表明制备的催化剂表面存在大量催化活性位点, 这与SEM表征结果一致, 大量催化活性位点可以快速催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 产生 $\cdot\text{OH}$ 降解阿莫西林。由此可知, 所制备的铁铜双金属复合催化剂具有较好的效果。

#### (4) 降解机理

催化剂可能的作用机理如图6所示, 铁铜双金属复合催化剂催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 降解阿莫西林时, 反应速率较快可能是因为催化剂表面的双金属催化位点之间存在较强的协同作用。

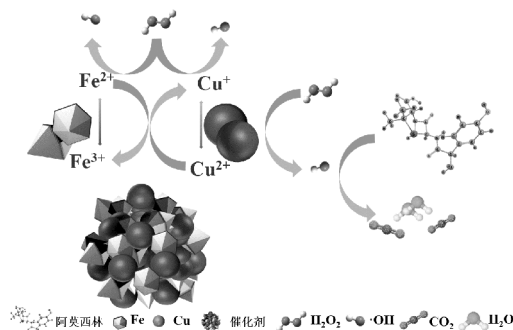
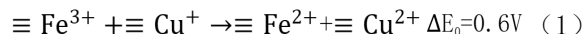


图6 催化剂作用机理图

此外, 由公式(1)中的Cu与Fe的标准还原电位所示,  $\text{Cu}^+$ 对 $\text{Fe}^{3+}$ 的还原是自发进行的。Cu的存在可以大大促进限速步骤 $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Fe}^{2+}$ 的循环转化, 从而减少 $\text{Fe}^{3+}$ 的积累, 降低类Fenton体系对于pH的敏感性<sup>[6]</sup>。与 $\text{Fe}^{2+}$ 一样 $\text{Cu}^+$ 也可以将 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解为 $\cdot\text{OH}$ 去降解阿莫西林, 且Cu的反应速率常数( $k=1000\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )非常高由此加快了整体的反应速率。



### 3. 结论

(1) 研究了一种煅烧法制备的铁铜双金属复合催化剂, 并优化了制备条件, 即铁与氧化铜质量比是1:6, 粘结剂含量为6%, 煅烧温度为850℃, 煅烧时间为1h, 氮气流量为0.5L/min。以该最优条件制备出的催化剂适用的pH范围广泛(pH为3~10), 不产生铁泥, 且催化效果良好。(2) 本研究制备的铁铜双金属复合催化剂在特定的工艺和设备条件下降解阿莫西林时具有优异的催化效果, 最终去除率高达99.9%。

#### 【参考文献】

- [1] 杨振兴, 李烨莹, 叶芳芳, 等. 抗生素废水处理技术研究进展[J]. 现代化工, 2021, 41(01): 57-61.
- [2] 杨鹤云, 郑兴. 高级氧化法降解有机污染物的应用及研究进展[J]. 水处理技术, 2021, 47(12): 13-18.
- [3] 刘欣媛, 张辉, 丁德馨, 等. 羧甲基纤维素改性纳米零价铁的制备及性能研究[J]. 矿业研究与开发, 2022, 42(12): 160-165.
- [4] NGUYEN T B, DONG C D, HUANG C P, et al. Fe-Cu bimetallic catalyst for the degradation of hazardous organic chemicals exemplified by methylene blue in Fenton-like reaction[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(5): 104139.
- [5] XIA Qixing, ZHANG Dongjie, YAO Zhongping, JIANG Zhao-hua. Investigation of Cu heteroatoms and Cu clusters in Fe-Cu alloy and their special effect mechanisms on the Fenton-like catalytic activity and reusability[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 299: 120662.
- [6] FAN J H, YAO Z, Wu D, et al. Pilot-scale study on an advanced Fe-Cu process for refractory wastewater pretreatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 457: 131756.
- [7] AMBIKA S, NAMBI I M, SENTHILNATHAN J. Low temperature synthesis of highly stable and reusable CMC- $\text{Fe}^{2+}$  (-nZVI) catalyst for the elimination of organic pollutants[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 289: 544-553.
- [8] 曹敏, 毛玉娇, 王倩倩, 等. 金属催化剂烧结机制及抗烧结策略[J]. 化工进展, 2023, 42(02): 744-755.

#### 【基金项目】

北京市属高校分类发展项目“面向北京高端制造业的高水平应用型科研成果孵化转化平台建设”(项目编号: 11000023T000002199202)

#### 【作者简介】

李梁伟(1998-), 女, 汉族, 河北唐山人, 硕士研究生在读, 研究方向: 类Fenton处理有机废水。

#### 【通讯作者】

王楠楠(1985-), 男, 汉族, 吉林榆树人, 工学博士, 副教授, 研究方向: 污水深度净化、工业副产物资源化利用、物理场强化水处理过程。