

# 过硫酸盐辅助改性TiO<sub>2</sub>光催化剂处理不同水体中抗生素的研究

赵海涛<sup>1</sup>, 李万里<sup>2</sup>, 高 鹏<sup>1</sup>, 苏鹏程<sup>1</sup>, 欧玉静<sup>2</sup>, 王俊峰<sup>3</sup>, 赵 丹<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>中国水利水电第六工程局有限公司, 辽宁 沈阳

<sup>2</sup>兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州

<sup>3</sup>中国科学院西北生态环境资源研究院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2021年11月16日; 录用日期: 2021年12月20日; 发布日期: 2021年12月27日

## 摘 要

抗生素排放到自然环境中, 会对人体健康产生直接或间接的危害。光催化是一种温和的高级氧化还原技术, 能较好地处理水体中的污染物。但复杂的水环境中存在的杂质会对光催化剂处理污染物产生一定的影响。本文使用改性的光催化剂对实际水体进行净化模拟测试, 利用PMS (过硫酸盐)消除水体中对光催化剂产生负面影响的复杂组分。研究发现, 在光照条件下100 mL的25 mg/L CIP (环丙沙星)城市废水(MW)中, 添加0.7 g/L PMS及0.3 g/L FTF/FTA (Fe<sup>3+</sup>掺杂TiO<sub>2</sub>和Ag修饰的TiO<sub>2</sub>复合光催化剂)时, 具有最佳的降解效果。

## 关键词

过硫酸盐, TiO<sub>2</sub>, 抗生素

# Study on the Treatment of Antibiotics in Different Water by Persulfate Assisted Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalyst

Haitao Zhao<sup>1</sup>, Wanli Li<sup>2</sup>, Peng Gao<sup>1</sup>, Pengcheng Su<sup>1</sup>, Yujing Ou<sup>2</sup>, Junfeng Wang<sup>3</sup>, Dan Zhao<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>SinoHydro Bureau 6 Co., Ltd., Shenyang Liaoning

<sup>2</sup>Petroleum Chemical Industry Engineering College, Lanzhou University of Technology, Lanzhou Gansu

<sup>3</sup>Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou Gansu

Received: Nov. 16<sup>th</sup>, 2021; accepted: Dec. 20<sup>th</sup>, 2021; published: Dec. 27<sup>th</sup>, 2021

\*通讯作者。

文章引用: 赵海涛, 李万里, 高鹏, 苏鹏程, 欧玉静, 王俊峰, 赵丹. 过硫酸盐辅助改性 TiO<sub>2</sub> 光催化剂处理不同水体中抗生素的研究[J]. 环境保护前沿, 2021, 11(6): 1224-1229. DOI: 10.12677/aep.2021.116147

## Abstract

The release of antibiotics into the natural environment can be harmful to human health directly or indirectly. Photocatalysis is a mild advanced redox technology that can better treat pollutants in water bodies. However, the impurities present in the complex water environment can have an impact on the treatment of pollutants by photocatalysts. In this paper, a modified photocatalyst was used to simulate the purification of real water, and PMS (persulfate) was used to remove complex components in water that negatively affect the photocatalyst. It was found that the best degradation effect was achieved when 0.7 g/L PMS and 0.3 g/L FTF/FTA ( $\text{Fe}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$  and Ag-modified  $\text{TiO}_2$  composite photocatalyst) were added to 100 mL of 25 mg/L CIP (ciprofloxacin) municipal wastewater (MW) under light conditions.

## Keywords

Persulphate,  $\text{TiO}_2$ , Antibiotics

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

抗生素是由微生物(细菌、真菌、放线菌属等)或高等动植物为了抵御病原体所产生的能够干扰其他生活细胞发育功能的化学物质,对某些其他病原微生物具有抑制或杀灭作用[1]。我国是抗生素生产和消费大国,由于生产和使用缺乏严格规范的监管,导致抗生素滥用严重,并有大量的抗生素持续大量的排入水环境[2]。目前,我国海河、长江入海口、黄浦江、珠江、辽河等水域均检出了抗生素,其中以珠江广州段受到抗生素药物的污染最为严重;水体中抗生素产生的危害主要是生物毒性、诱导抗药菌或抗药基因和威胁饮用水安全性,可以对水体中的生物特别是微生物产生不利影响,诱导抗药菌或抗药基因的产生,并对饮用水安全构成威胁,最终对人体健康产生潜在风险和危害[3][4]。因此,对水体环境中的抗生素进行降解处理在如今水处理领域具有重要作用和现实意义。

二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )是一种白色固体或粉末状无机两性氧化物,可以作为光涂料颜料的催化剂和太阳光反射材料,用于净化空气和降低温室效应[5]。 $\text{TiO}_2$ 作为光催化剂时,其吸收光能后会发生电子跃迁产生电子( $e^-$ )和空穴对( $h^+$ ),吸附在 $\text{TiO}_2$ 催化剂表面的溶解氧俘获电子形成超氧负离子,而空穴吸附催化剂表面的氢氧根离子和水氧化成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ ,超氧负离子和羟基自由基具有很强的氧化性,能将抗生素矿化为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ [6]。Shi [7]等研究了具有改性结构的 $\text{TiO}_2$ 催化剂可以有效降解四环素,实现抗生素的完全降解的目标。光催化剂结构可分为高能带(CB)和低能带(VB),光催化剂是受光激发降解抗生素的[8]。PMS(过硫酸盐)产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有相对长的存在时间(30~40  $\mu\text{s}$ )和较高的氧化还原电位(2.5~3.1 V),与 $\cdot\text{OH}$ 相近甚至略高于 $\cdot\text{OH}$ ( $\cdot\text{OH} = 1.9\sim 2.7$  V)[9]。此外,PMS催化剂体系中还存在超氧自由基和单线态氧等已被证实具有降解污染物的活性物质[10]。本文在FTF/FTA中加入PMS,建立PMS-催化剂体系,探究其在一般城市废水的环境下降解环丙沙星的最佳降解效果,为工业的应用提供理论基础。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验药品与仪器

主要试剂：PMS (过硫酸盐)、CIP (环丙沙星)、超纯水、钛酸四丁酯、硝酸铁、硝酸银、硝酸银、氢氟酸、硫酸钡、无水乙醇。

主要仪器：电热鼓风干燥箱、Xe 灯光源、强光光功率计、紫外可见分光光度计、气质联用仪。

### 2.2. 改性 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备

常用的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备方法有溶胶 - 凝胶法、液相沉淀法、水解法等。溶胶 - 凝胶法是将前驱体内加入盐酸、乙醇等进行搅拌，再用超声波震荡得到溶胶，再经凝聚老化形成凝胶，最后干燥、煅烧可以得到 TiO<sub>2</sub> [11]，该方法操作较为简单，制得的 TiO<sub>2</sub> 颗粒纯度高，颗粒均匀，但是前驱体成本较高。水解法将钛醇盐、四氯化钛、硫酸钛等在一定条件下再水溶液体系中充分水解，将团聚物形态的水解物用氨水打散，再进行煅烧制备 TiO<sub>2</sub> 晶体。水热法是通过在高压容器内，将水作为溶剂，将粉体溶解后再结晶制备纳米颗粒的方法[12]，水热法是目前最常用的一种制备光催化剂的方法，具有制得 TiO<sub>2</sub> 粒度小，分布均匀，不易团聚，成本低且能大规模生产的优点[13]。

本研究利用水热法使用氢氟酸，钛酸四丁酯，Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 制备 FTF 光催化剂样品。其中 Fe<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup> 的摩尔百分比为 5%。得到的产品简称分别为 5% FTF。同时使用水热法但不添加 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 制备的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂样品，标记为 FT。

利用水热法使用氢氟酸，钛酸四丁酯，AgNO<sub>3</sub> 制备合成掺杂 Ag 单质的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂且钛银的摩尔比为 1%:5%，即可得到 FTA 复合光催化材料。

将前两步分别制备的 FTF 复合光催化样品和 FTA 复合光催化样品按以 1:1 的质量比进行混合，并置于超纯水中进行搅拌，离心处理，后置于干燥箱中以 80℃ 的温度过夜干燥后进行研磨，得到 FTF/FTA 复合样品。

### 2.3. 目标降解液的配置

本文采用当实验室制备的超纯水(UW)与当地城市废水(MW，兰州市安宁污水处理厂的进水口水样)作为基体水质进行实验。先将样品进行预处理，除去水中所含的大颗粒杂质，再将两种水样分别加入 CIP (环丙沙星)配置成 25 mg/L 的目标降解液 UW-CIP (超纯水 - 环丙沙星)和 MW-CIP (城市废水 - 环丙沙星)，用于后续实验。

### 2.4. 光催化性能的测试

本文采用 Xe 灯光源(300 W)作为实验光源。分别将上述制备的 30 mg 的光催化样品(FT, FTF, FTA, FTF/FTA)加入到 100 mL 的目标降解液中，超声处理 2 分钟后在黑暗中搅拌 30 分钟。再加入 1 g/L 的 PMS 并加入光源，光源与溶液的距离为 10 cm，每隔一段时间取出样品加入甲醇淬灭剂，进行离心处理。根据 Lambert-Beer 定律计算目标降解液的降解率  $\alpha$ 。最后通过比色法观察降解过程中的污染物降解浓度变化过程。计算降解率  $\alpha$  (%)计算公式[14]如下：

$$\alpha = 1 - \frac{C}{C_0} \quad (1)$$

式中， $C_0$  为初始浓度， $C$  为任意时刻浓度。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. UW-CIP 的降解效果测试

图 1 为不同催化剂对 UW-CIP 体系的降解曲线。其中图中使用的催化剂分别为 FT, FTA, FTF, FTF/FTA。由图 1 可以得出在 UW-CIP 体系中黑暗环境下, 四种催化剂样品降解曲线基本变化不大, 开始光照后 FTF/FTA 复合催化剂样品降解速率最快, 降解效果最好。在 30 分钟时, 90% 左右的 UW-CIP 被降解。通过对比, 决定使用 FTF/FTA 复合样品作为实验样品进行后续的探究实际水体净化的工艺参数。

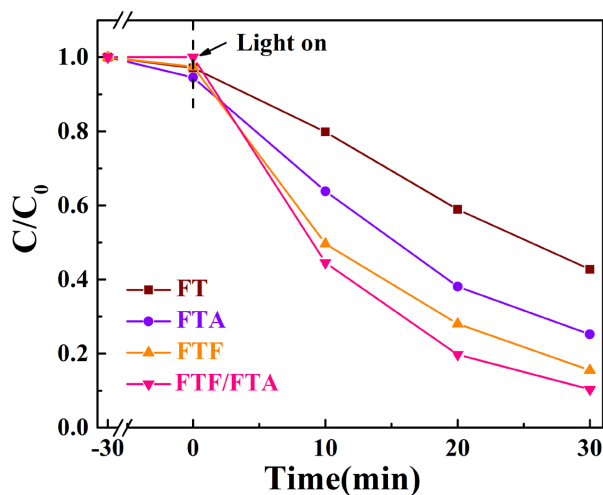


Figure 1. Degradation curves of different catalysts to UW/CIP  
图 1. 不同催化剂对 UW/CIP 的降解曲线

分别采用仅加入 FTF/FTA, 仅加入 PMS, FTF/FTA + PMS 黑暗条件和 FTF/FTA + PMS 光照条件下, 由图 2 可知, FTF/FTA + PMS 光照条件下降解曲线最优, 且在 10 分钟时降解率达到 90% 左右, 30 分钟时基本除去 CIP。对比黑暗条件下的 FTF/FTA-PMS 可知在 FTF/FTA 与 PMS 光照条件下的协同作用使光催化的活性显著提高[15]。

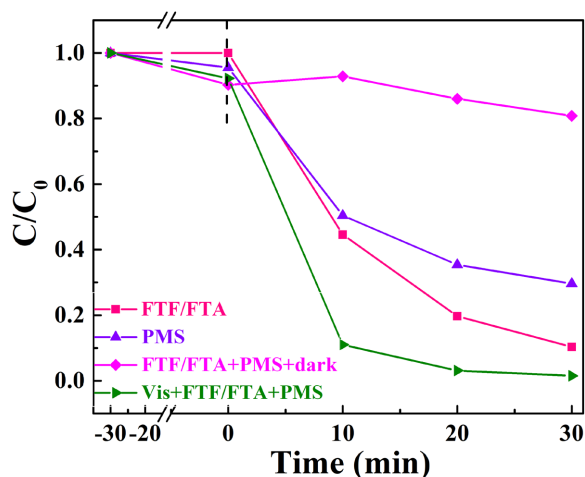


Figure 2. UW/CIP degradation curves  
图 2. UW/CIP 的降解曲线

### 3.2. MW-CIP 的降解效果测试

图 3 为不同水环境(城市生活废水和超纯水)下 FTF/FTA 体系的降解曲线。由图 3 可知在对比 MW 和 UW 体系下, FTF/FTA 样品的降解速率明显降低, MW 对比 UW 体系效率降低近 40%。由此可猜测, MW 体系中成分复杂, 可能存在对光生载流子起淬灭作用的杂质。

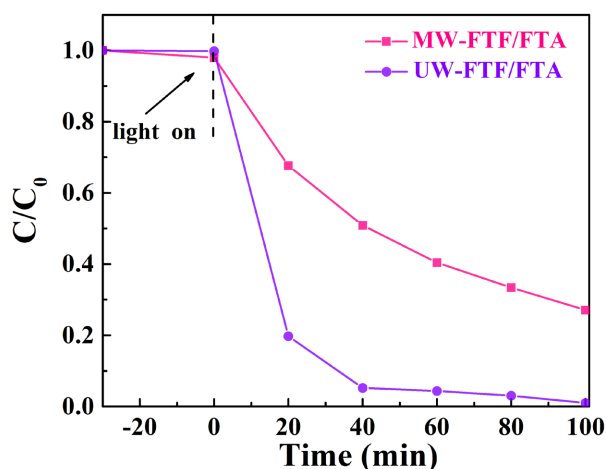


Figure 3. Degradation curves in different water environments  
图 3. 不同水环境的降解曲线

图 4 为不同添加量的 PMS 对 MW-CIP 的降解曲线。由图 4 可知 PMS 的添加量为 0.7 g/L 和 1.0 g/L 时, 降解效果最好降解速率高, 在 60 分钟时, 基本降解完毕。在考虑实际成本的情况下, 选择 0.7 g/L 的 PMS 的添加量为最优添加量。

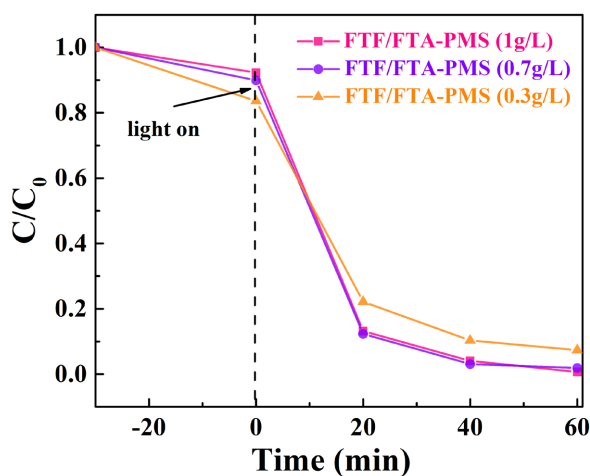
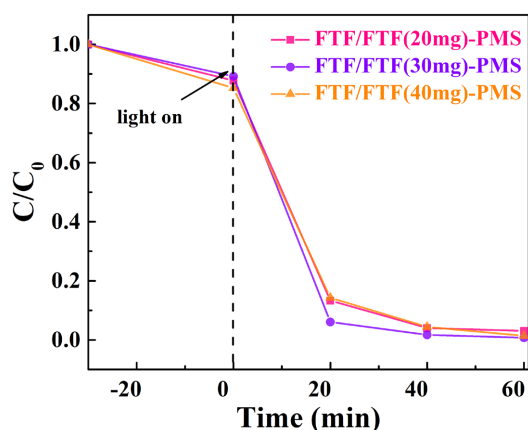


Figure 4. Degradation curves of MW/CIP with different amounts of PMS  
图 4. 不同添加量 PMS 对 MW/CIP 的降解曲线

图 5 为不同添加量光催化材料 MW-CIP 的降解曲线。可知在 MW 体系下, 30 mg 的 FTF/FTA 催化剂的添加量是最佳的, 其降解效率最优。

因此, 最佳降解条件是在光照条件下 100 mL 的 25 mg/L CIP (环丙沙星) 城市废水(MW)中, 添加 0.7 g/L PMS 及 0.3 g/L FTF/FTA ( $\text{Fe}^{3+}$  掺杂  $\text{TiO}_2$  和 Ag 修饰的  $\text{TiO}_2$  复合光催化剂)时, 具有最佳的降解效果。



**Figure 5.** Degradation curves of photocatalytic material MW-CIP with different addition amount  
**图 5.** 不同添加量光催化材料 MW-CIP 的降解曲线

#### 4. 结论

综上所述, 本文使用过硫酸盐协助改性的  $\text{TiO}_2$  光催化剂 FTF/FTA, 降解实际水体中的抗生素, 探寻了最佳的降解工艺条件。在此基础上, 本文通过不同催化剂降解曲线对比, 不同水体降解曲线对比, 得出在生活污水环境下最佳工艺投料量为: 100 mL 的 25 mg/L 的 CIP 对应 0.7 g 的 PMS, 0.3 g 的 FTF/FTA。

#### 参考文献

- [1] 王润玲. 药物化学[M]. 第3版. 中国医药科技出版社, 2014: 295-362.
- [2] 刘鹏霄, 王旭, 冯玲. 自然水环境中抗生素的污染现状、来源及危害研究进展[J]. 环境工程, 2020, 38(5): 36-42.
- [3] 陈书鑫. 浙江省饮用水源抗生素污染特征及红外光强化光催化降解抗生素机理研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江工商大学, 2020.
- [4] 张申平, 王艺蒙, 葛宇, 等. 基于孔材料的多元复合光催化剂降解抗生素[J]. 化工进展, 2021, 40(6): 3287-3299.
- [5] 王志霞, 张芳, 董志勇, 等. 室内空气净化材料净化原理及分类概述[J]. 工程质量, 2018, 36(4): 87-89.
- [6] 安召, 孟淑娟, 张平.  $\text{TiO}_2$  基光催化剂在降解水体污染物中的研究进展[J]. 云南化工, 2021, 48(11): 10-15.
- [7] Shi, Q., Zhang, Y., Sun, D., Zhang, S., Tang, T., Zhang, X., *et al.* (2020)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Sensitized  $\text{TiO}_2$  Hollow Photocatalyst Drives the Efficient Removal of Tetracyclines under Visible Light. *Inorganic Chemistry*, **59**, 18131-18140. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02598>
- [8] Yadav, H.M., Kim, J.S. and Pawar, S.H. (2016) Development in Photocatalytic Antibacterial Activity of Nano  $\text{TiO}_2$ : A Review. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **33**, 1989-1998. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0118-2>
- [9] Dong, X., Ren, B., Sun, Z., Li, C., Zhang, X., Kong, M., *et al.* (2019) Monodispersed  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles Anchored on Natural Kaolinite as Highly Efficient Peroxymonosulfate Catalyst for Bisphenol A Degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **253**, 206-217. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.052>
- [10] Bokare, A. and Choi, W. (2015) Singlet-Oxygen Generation in Alkaline Periodate Solution. *Environmental Science & Technology*, **49**, 14392-14400. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04119>
- [11] 李研, 于博, 张晓庆, 等. 纳米二氧化钛的改性与应用进展[J]. 粉末冶金工业, 2019, 29(6): 77-81
- [12] 李子荣, 毛杰, 郑胜彪. 水热法制备二氧化钛微球的形貌控制及机理研究[J]. 化学研究与应用, 2015, 27(5): 583-588.
- [13] 姬文慧, 毛晓宁, 王志鹤. 纳米二氧化钛光催化剂的制备及其表面改性的研究进展[J]. 河南化工, 2020, 37(9): 5-8.
- [14] 刘晓艳, 叶中伟, 汪恂.  $\text{TiO}_2$  和稀硫酸改性  $\text{TiO}_2$  复合材料降解废水土霉素的对比研究[J]. 湖北大学学报, 2021, 43(2): 141-148+162.
- [15] 郑琴琴, 闵中芳, 李吉平, 等. 活化过硫酸盐高级氧化技术降解水中抗生素的研究进展[J]. 化工环保, 2021, 41(6): 678-687.