



钢渣/活性炭复合材料催化过硫酸盐降解盐酸四环素

黄艳^{1,2}, 邢波¹, 杨郭¹, 周强¹, 潘中才¹

(1. 四川轻化工大学化学工程学院, 四川自贡 643000;

2. 四川化工职业技术学院, 四川泸州 646000)

[摘要] 选用商用活性炭(AC)为载体,通过改变钢渣(GZ)的添加比例制备了系列 GZ/AC 复合材料。采用 N₂ 吸附/脱附、XRF、XRD 和 H₂-TPR 等手段对制备的 GZ/AC 的孔结构与表面性质进行了表征,并将其用于活化过硫酸钠处理盐酸四环素废水。结果表明,活性炭在复合过程中对钢渣具有还原作用,从而提高了零价金属的含量,进而增强了其催化活性。在反应温度为 65 °C 时,催化剂 60%GZ/AC 对盐酸四环素(100 mg/L)的去除率可达 97%。整个降解过程是催化剂表面自由基、硫酸根自由基(SO₄^{•-})和羟基自由基(·OH)共同参与反应的准二级动力学过程。

[关键词] 钢渣;活性炭;过硫酸盐;盐酸四环素

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)03-0131-08

Catalytic degradation of tetracycline hydrochloride with persulfate catalyzed by composite of carbon and steel slag

HUANG Yan^{1,2}, XING Bo¹, YANG Guo¹, ZHOU Qiang¹, PAN Zhongcai¹

(1. School of Chemical and Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China;

2. Sichuan Vocational College of Chemical Technology, Luzhou 646000, China)

Abstract: Commercial activated carbon (AC) was used as carrier, series of GZ/AC composites were prepared by changing the addition ratio of steel slag (GZ). The pore structure and surface properties of GZ/AC were characterized by N₂ adsorption/desorption, XRF, XRD and H₂-TPR. The prepared materials were used to degrade tetracycline hydrochloride (TC) wastewater by sodium persulfate activated. The results showed that the activated carbon had a reducing effect on steel slag during material preparation, thereby increased the content of zero-valence metals, and enhanced its catalytic activity. When the reaction temperature was 65 °C, the removal rate of TC (100 mg/L) by 60% GZ/AC catalyst was 97%. The entire degradation process was a quasi-second-order kinetic process in which radicals on the catalyst surface, sulfate radicals(SO₄^{•-}) and hydroxyl radicals(·OH) participated in the reaction.

Key words: steel slag; activated carbon; persulfate; tetracycline hydrochloride

盐酸四环素是一种典型的四环素类抗生素,因其具有高效广谱性而被广泛用于家畜疾病的预防和治疗。然而,由于抗生素本身具有难生化降解性,导致其存在环境蓄积残留问题,对生态环境和人体健康已构成不可忽视的威胁^[1-3]。在众多盐酸四环素废水的处理方法(吸附^[4]、絮凝^[5]、活性污泥^[6]、膜分离^[7]、光催化氧化^[8]、Fenton 氧化^[9]等)中,催化过硫

酸盐氧化技术得到广泛关注。该技术在高效催化剂的作用下可实现温和条件下盐酸四环素的深度氧化降解,其活性自由基硫酸根自由基(SO₄^{•-})的氧化还原电位为 2.5~3.1 V,高于羟基自由基(·OH)^[10],且具有更宽的 pH 操作窗口^[11]。该技术应用的关键在于高效催化剂的开发。

钢渣是炼钢过程中产生的一类大宗固体废弃

[基金项目] 钒钛资源综合利用四川省重点实验室项目(2018FTSZ12, 2018FTSZ18);四川轻化工大学人才引进项目(2020RC03);西华师范大学化学合成与污染控制四川省重点实验室开发课题(CSPC202107);过程装备与控制工程四川省高校重点实验室开放基金科研项目(GK20200);四川省科技厅重点研发项目(2020YFS0341)

物,据统计每年炼钢产生的钢渣约为 1.15 亿 t。但是,我国钢渣的综合利用率不到 40%,与部分发达国家 95% 以上的钢渣综合利用率相去甚远^[12]。大量钢渣堆积放置不仅会严重占用有限的土地资源,还会对大气、土壤、地表水和地下水造成污染。因此,如何提高钢渣的综合利用率,减少钢渣的环境污染是我国钢铁行业、环保行业以及其他相关行业所共同面临的挑战。钢渣的主要成分中包括 Fe_2O_3 、 FeO 、 MnO 、 CuO 等多种活性金属氧化物,使得其在活化过硫酸盐降解有机污染物方面具有优势,若将其加以有效利用,既可实现钢渣的资源化,又能实现有机废水的深度处理,达到“以废制废”。目前,已有不少研究者应用钢渣催化氧化处理印染、农药等有机废水。如郭婧怡等^[13]利用切割钢渣活化过硫酸盐去除水相中的偶氮染料酸性红 73;程敏^[14]采用水杨酸/甲醇对钢渣进行改性并将其用于类 Fenton 反应去除水体中的甲草胺。

钢渣在催化氧化降解有机污染物方面存在催化活性低、稳定性差等问题,需对钢渣进行改性处理,以进一步提升其催化性能。利用活性炭对钢渣进行复合改性处理被认为是一种切实可行的策略。一方面在于活性炭具有比表面积大、孔结构发达、表面官能团丰富和环境友好等优异性质^[15],与钢渣复合之后可提高钢渣中活性金属的分散度和与载体的相互作用力,提高其催化活性和稳定性;另一方面活性炭与钢渣在高温条件下进行复合,还可起到还原剂的作用,将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 和 Fe^0 ,而 Fe^{2+} 和 Fe^0 是过硫酸盐活化中主要活性因子,可以进一步促进水体中有机物降解^[16]。目前,钢渣/活性炭复合材料用于催化氧化降解水体中盐酸四环素的研究还未见报道。

基于此,本研究制备了系列钢渣/活性炭复合材料,并用其催化过硫酸盐氧化处理盐酸四环素废水,探究了钢渣与活性炭复合比例、反应温度、过硫酸盐加量和 pH 等工艺条件对催化剂活性的影响,并对其催化氧化降解盐酸四环素废水的反应机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

主要试剂:盐酸四环素(TC)、过硫酸钠(PS)、硝酸、氢氧化钠、甲醇、叔丁醇和碘化钾,均为分析纯;

活性炭购于宁夏华辉炭业有限公司;钢渣购于河北敬业钢厂。实验室用水为超纯水。

主要仪器:UV-1100 型紫外可见分光光度计,上海美谱达仪器有限公司;行星式球磨机,北京旭鑫盛科仪器设备有限公司;OTL1200 型管式炉,南京南大仪器厂;3H-2000PM2 型比表面积及孔径测量仪,贝士德仪器科技有限公司;AutoChem2920 化学吸附仪,麦克默瑞提克仪器有限公司;S4-Explorer 型 X 射线荧光光谱仪,布鲁克科技有限公司;D2-Phaser 型 X 射线衍射仪,布鲁克科技有限公司。

1.2 材料制备

取柱状活性炭在 0.5 mol/L 的 HNO_3 溶液中浸泡酸洗 12 h,然后用去离子水洗至中性,于 90 °C 干燥箱中干燥 12 h。称取不同质量比的活性炭、钢渣置于球磨机中,在 1 000 r/min 下球磨 80 min。将球磨后样品置于管式炉中,在 N_2 气氛下以 5 °C/min 的升温速度加热至 800 °C 煅烧 2 h,即得到 $x\text{GZ/AC}$ 复合材料(其中 x 表示钢渣相比于活性炭的质量比,其值分别为 20%、40%、60% 和 80%)。为对照分析,相同操作条件下制得单独的活性炭样品,记为 AC,单独的钢渣样品,记为 GZ。

1.3 材料表征

GZ/AC 复合材料比表面积(S_{BET})和孔结构性质采用 N_2 低温吸附/脱附测定;材料的主要成分通过 X 射线荧光光谱(XRF)进行分析;晶体结构通过 X 射线衍射光谱(XRD)进行分析。

程序升温还原(H_2 -TPR)测试在化学吸附仪上进行。测定时称取 0.05 g 样品,先进行预还原处理,预还原程序:在 10% H_2/Ar 气氛中于 150 °C 预还原 30 min 后,在 Ar 气氛下,使样品温度降至 40 °C。然后进行测试过程:在 30 mL/min 10% H_2/Ar 气氛中,以 10 °C/min 的速率升温至 900 °C,保温 30 min;再采用热导检测器(TCD)检测还原过程中消耗的 H_2 。

1.4 材料催化性能的测定

钢渣/活性炭复合材料催化过硫酸盐降解盐酸四环素实验在 250 mL 三口烧瓶中进行。首先向三口烧瓶中加入 200 mL 100 mg/L 的 TC 溶液,加热至指定反应温度后,再加入一定量的 GZ/AC 复合材料和 PS,开始计时。在不同的降解时间内进行连续取样分析。TC 浓度采用紫外可见分光光度计测定,测定波长为 357 nm。为进行对比分析,在相同条件下

进行单独PS氧化实验以及AC、GZ吸附实验。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 N₂吸附/脱附等温线

不同GZ/AC复合材料的N₂吸附/脱附等温线和结构参数分别如图1和表1所示。

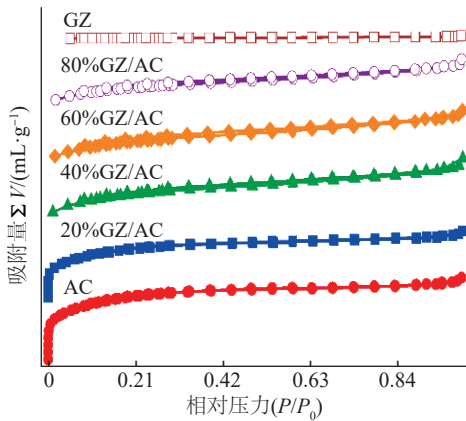


图1 不同GZ/AC复合材料的N₂吸附-脱附曲线

Fig. 1 Isothermal adsorption and desorption curves of GZ/AC catalysts

表1 GZ/AC复合材料的比表面积及结构性质

Table 1 The texture properties of GZ/AC catalysts

催化剂	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_t/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{micro}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$(V_{micro}/V_t)/\%$	D/nm
GZ	6.3	0.016	0	0	10.12
AC	1 039.3	0.620	0.447	72.1	2.39
20%GZ/AC	870.7	0.516	0.381	73.8	2.37
40%GZ/AC	763.8	0.565	0.273	48.3	2.96
60%GZ/AC	672.6	0.509	0.231	45.4	3.03
80%GZ/AC	578.0	0.437	0.201	46.0	3.02

依据IUPAC的物理吸附等温线分类,GZ的吸附等温线属于Ⅱ型吸附等温线,为非多孔结构,与文献[17]报道相一致,相应 S_{BET} 仅为6.3 m²/g。AC的吸附等温线属于Ⅳ型吸附等温线,是典型的以微孔结构为主的多孔材料, S_{BET} 高达1 039.3 m²/g,微孔占比(V_{micro}/V_t)达到72.1%。随着钢渣添加量的增大,GZ/AC复合材料虽然保持Ⅳ型吸附等温线,但是在低压下的N₂吸附量逐渐减小,表明存在微孔结构被堵塞现象,相应的 S_{BET} 也从1 039.3 m²/g下降至578.0 m²/g,微孔体积从0.447 cm³/g下降到0.201 cm³/g。

2.1.2 XRF分析

不同GZ/AC复合材料的XRF分析结果见表2。

表2 不同GZ/AC复合材料的主要成分及其含量

Table 2 Composition of GZ/AC catalysts

样品	主要成分/%									
	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	ZnO	CuO	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂
GZ	56.66	13.80	11.04	4.40	3.59	2.71	0.63	0.63	0.57	0.50
80%GZ/AC	55.40	13.70	11.75	4.16	3.40	2.46	0.59	0.61	1.13	0.68
60%GZ/AC	54.92	14.60	11.69	3.97	3.12	2.56	0.57	0.47	1.25	0.73
40%GZ/AC	52.66	15.30	12.00	3.86	3.19	3.04	0.50	0.69	1.56	0.83
20%GZ/AC	51.15	16.10	12.60	3.25	2.43	3.00	0.46	0.34	2.21	1.02
AC	2.96	1.48	0.97	—	—	0.22	—	—	0.26	0.21

注:各项目数值均以质量分数计。

结果表明,选用钢渣中除了含有Fe₂O₃、SiO₂、CaO、ZnO、CuO和Al₂O₃几种主要的氧化物外,还含有少量的MnO、MgO、P₂O₅和TiO₂。此外,随着复合材料中活性炭占比的增大,几种具有催化活化PS作用的金属氧化物Fe₂O₃、ZnO、CuO和MnO的含量都出现一定程度下降,表明两者在高温复合过程中,活性炭确实具有还原作用,导致金属氧化物含量降低,与文献[18]报道的高温碳还原作用相一致。

2.1.3 XRD分析

不同GZ/AC复合材料的XRD表征结果见图2。

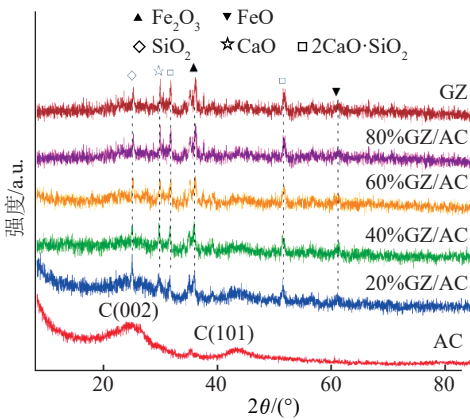


图2 不同GZ/AC复合材料的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of GZ/AC catalysts

从图2可以看出,AC在2θ为24°和43.1°处出现2个宽泛的衍射峰,分别对应为C(002)和C(101)晶面衍射峰,说明AC以无定型碳为主。随着复合材料中钢渣添加量的增多,碳的特征衍射峰逐渐消失,在2θ为35.7°处出现Fe₂O₃的(119)晶面衍射峰,在2θ为60.8°处出现FeO的(220)晶面衍射峰,在2θ为23.2°处出现SiO₂的衍射峰,在2θ为29.8°处出现CaO的衍射峰,在2θ为35.6°和51.3°处出现硅酸盐(2CaO·SiO₂)的(110)和(200)晶面衍射峰。XRD结果进一

步证实钢渣中确实存在 Fe_2O_3 、 FeO 、 SiO_2 和 CaO 几种氧化物,与 XRF 的结果基本吻合,其他氧化物由于含量太低并没有观察到。

2.1.4 H_2 -TPR 分析

材料的氧化还原性能是影响催化活性的重要因素。不同 GZ/AC 复合材料的 H_2 -TPR 表征结果如图 3 所示。

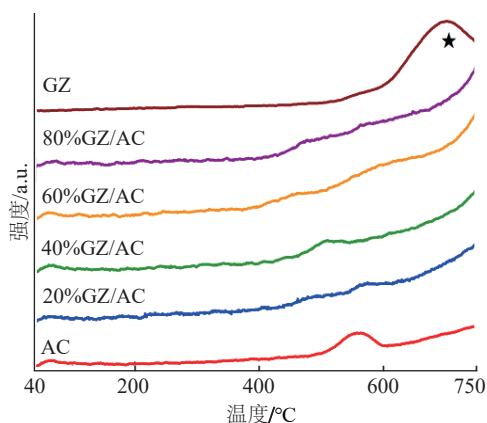


图3 不同 GZ/AC 复合材料的 H_2 -TPR 图谱

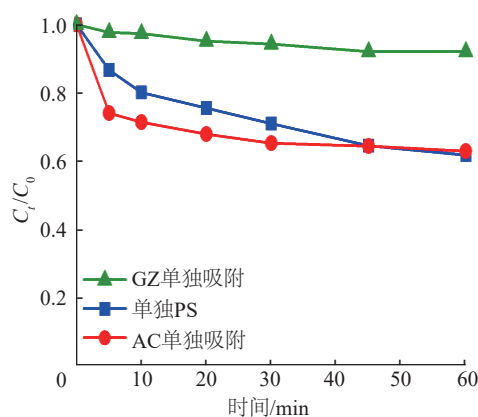
Fig. 3 H_2 -TPR spectra of GZ/AC catalysts

从图 3 可以观察到, GZ 在 700 °C 附近存在一个 H_2 消耗峰,可归因于 Fe 氧化物中的 Fe^{2+} 还原形成 Fe^0 过程^[19]。但在 GZ 中添加 AC 形成复合材料后,该还原峰消失,表明复合材料中金属氧化物含量降低,导致在 H_2 -TPR 过程中不存在 H_2 消耗峰,同时进一步证实两者在高温复合过程中,活性炭具有还原作用,将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 和 Fe^0 。相比于 Fe^{3+} , Fe^{2+} 和 Fe^0 更具催化活性^[20]。

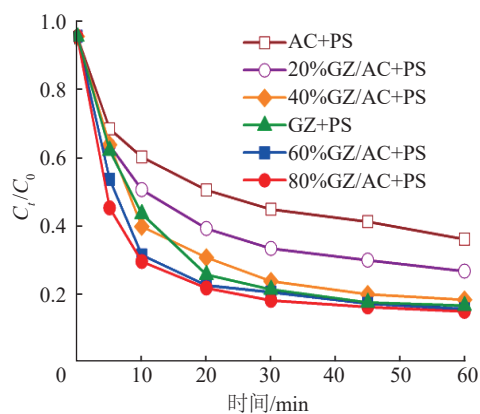
2.2 不同体系的降解效果

在温度为 35 °C, 初始 TC 质量浓度为 100 mg/L, 溶液初始 pH=4.0, PS 投加量为 2 g/L, 催化剂投加量为 0.1 g/L 的条件下, 考察不同体系对 TC 的降解效果, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 反应 60 min 后, 单独 GZ 吸附对 TC 的去除率仅为 7.9%, 而单独 AC 吸附对 TC 的去除率可达 37.1%, 这主要与两者的比表面积差异密切相关。单独 PS 氧化对 TC 的去除率为 38.2%。而当添加不同 GZ/AC 复合材料后, TC 去除率都得到不同程度提升, 催化剂活性顺序依次为 $\text{AC} < 20\% \text{GZ/AC} < 40\% \text{GZ/AC} < \text{GZ} < 60\% \text{GZ/AC} < 80\% \text{GZ/AC}$ 。以上结果表明, 单独 AC 的催化活性相对较低, 但随着复合材



(a) 单独 PS 氧化及 AC、GZ 单独吸附处理效果



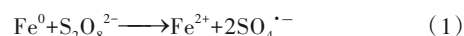
(b) 不同 GZ/AC 催化氧化处理效果

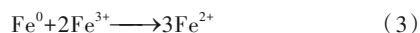
图4 不同体系对 TC 的降解效果

Fig. 4 Degradation effect of different systems on TC

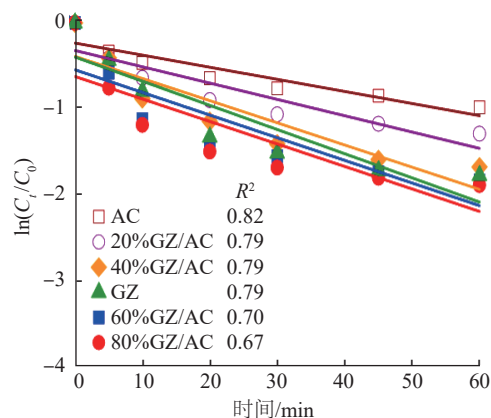
料中 GZ 含量的增大, 其催化活性得到明显提升, 这主要是由于 GZ 中含有多种活性金属氧化物, GZ 含量越高, 其活性金属含量也越高, 进而使复合材料催化活性得到提升。但是当完全采用 GZ 氧化 (GZ+PS) 时, 其催化活性却比 60%GZ/AC 和 80%GZ/AC 要低, 这说明一定比例 GZ/AC 复合材料对 TC 的去除具有增强作用。

结合之前的 XRF 和 H_2 -TPR 表征结果可知, AC 在与 GZ 的复合过程中具有还原作用, 进而可提高复合材料中 Fe^0 和 Fe^{2+} 含量, 而在 PS 活化过程中 [式 (1)~(3)], PS 往往首先与 Fe^0 和 Fe^{2+} 发生作用形成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 之后剩余的 Fe^0 将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 而后进一步活化形成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[20]。因此, 催化剂中 Fe^0 和 Fe^{2+} 含量越高, 其催化活性越强, 这也就解释了为什么复合材料具有比单独 GZ 更高的催化活性。

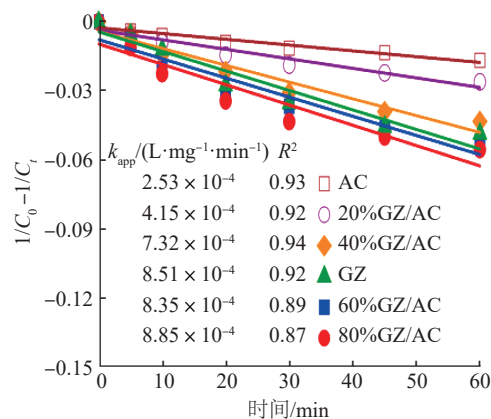




此外,为进一步分析不同GZ/AC的催化活性,分别采用准一级和准二级动力学模型对TC降解曲线进行拟合,结果如图5所示。



(a) 准一级动力学拟合



(b) 准二级动力学拟合

图5 动力学拟合曲线

Fig. 5 Curves of kinetic fitting

由图5可知,GZ/AC复合材料降解TC废水的过程符合准二级动力学模型。从不同复合材料的二级反应速率常数(k_{app})可直观看出,80%GZ/AC催化氧化降解的 k_{app} 最大,为 $8.85 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mg} \cdot \text{min})$,是AC催化氧化降解 k_{app} 的3.5倍。因此,由动力学分析可知,活性炭高温复合钢渣可有效提升其催化活性。

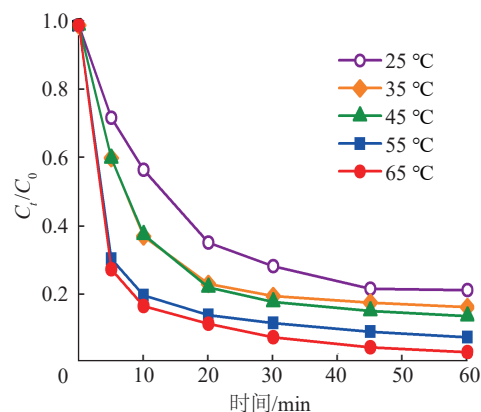
2.3 工艺条件对降解效果的影响

结合不同GZ/AC降解TC的实验数据可知,当复合材料中钢渣与活性炭的质量比从60%提高到80%时,其催化氧化降解TC的活性相差不大(仅提高0.7%)。因此,选用60%GZ/AC作为研究对象探

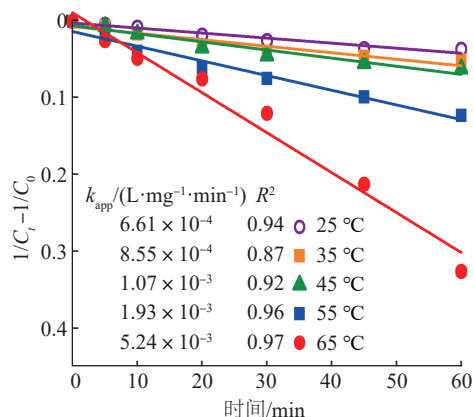
讨工艺条件对降解效果的影响。

2.3.1 反应温度的影响

在初始TC质量浓度为100 mg/L,溶液初始pH=4.0,催化剂加量为0.1 g/L,PS投加量为2 g/L的条件下,考察反应温度对降解效果的影响,结果如图6所示。



(a) 反应温度对60%GZ/AC催化性能的影响



(b) 不同反应温度准二级动力学拟合

图6 反应温度对降解TC的影响

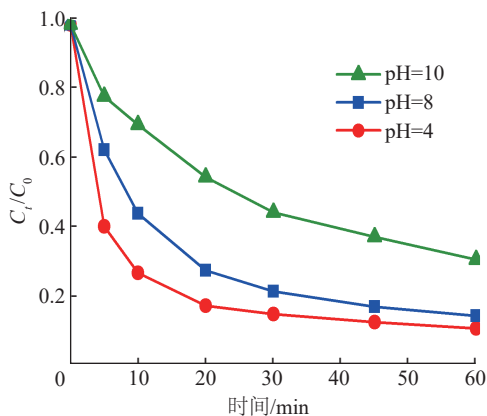
Fig. 6 Effects of different temperatures on the degradation rate of TC

由图6(a)可以看出,当反应温度从25 °C升高至65 °C时,60 min内的TC去除率从79%提升至97%。这主要归因于温度越高越有利于热活化PS产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,加快TC的降解。从不同反应温度下的准二级动力学拟合结果[图6(b)]也可以直观看出,反应温度的升高有利于催化活性的增强。采用阿伦尼乌斯公式计算反应活化能为40.98 kJ/mol(>21 kJ/mol),表明该过程为表面反应控制过程^[21]。该结果低于文献[22]报道的以 Fe^{2+} 作为金属活化材料活化PS时

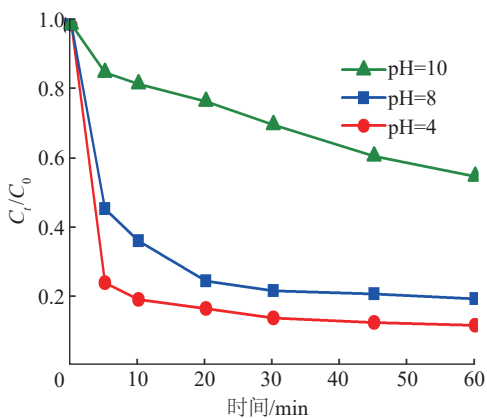
所需的活化能(51.2 kJ/mol)。

2.3.2 溶液初始 pH 的影响

通常,PS在酸性条件下比在中性和碱性条件下具有更高的性能,开发在宽pH范围内具有高活性的催化剂对于其活化PS非常重要。在温度为55℃,初始TC质量浓度为100 mg/L,PS投加量为2 g/L,催化剂投加量为0.1 g/L的条件下,考察溶液初始pH对降解效果的影响,结果如图7所示。



(a) 60%GZ/AC



(b) 单独 GZ

图7 溶液初始 pH 对降解 TC 的影响

Fig. 7 Effects of different pH on the degradation rate of TC

由图7可知,当pH由4增加到10时,反应60 min后,“60%GZ/AC+PS”体系对TC的去除率从90%降至70%,下降幅度为20%;但“GZ+PS”体系对TC的去除率从88%降至45%,下降幅度为43%。可见,60%GZ/AC比单独GZ具有更宽的pH操作窗口。这可能与复合材料中活性炭表面本身的酸性官能团有关。活性炭表面酸性官能团具有局部酸性位的作用,能够调控外部溶液pH变化^[23],进而具有更宽的

pH操作窗口。

2.3.3 PS投加量的影响

PS投加量是影响过硫酸根自由基产量的重要因素。在温度为55℃,溶液初始pH=4.0,初始TC质量浓度为100 mg/L,催化剂投加量为0.1 g/L的条件下,考察PS投加量对降解效果的影响,结果如图8所示。

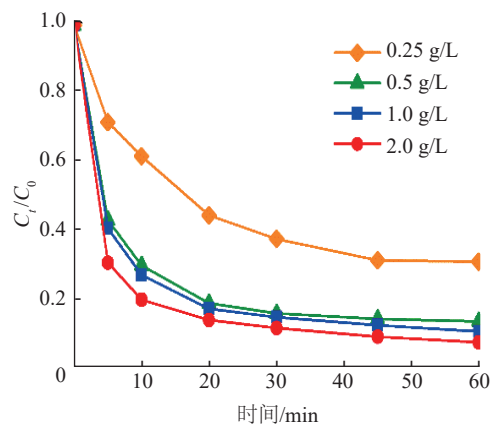


图8 PS加量对降解 TC 的影响

Fig. 8 Effects of different PS additions on the degradation rate of TC

由图8可知,随着PS投加量从0.25 g/L增加到2 g/L,TC的降解速度随之加快,其去除率由69.1%提升至92.7%。这是因为当PS添加量增加时,溶液中产生了更多 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,增大了TC与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 接触频率。

2.4 机理考察

为探究GZ/AC复合材料在催化PS降解TC过程中的反应机理,分别添加碘化钾(KI)、甲醇(MeOH)和叔丁醇(TBA)进行自由基猝灭实验,其中KI主要抑制表面自由基($\cdot\text{SO}_4^-_{\text{ads}}$ 和 $\cdot\text{OH}_{\text{ads}}$),MeOH主要抑制溶液中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,TBA主要抑制溶液中 $\cdot\text{OH}$ 。实验条件:温度55℃,初始TC质量浓度100 mg/L,溶液初始pH=4.0,PS投加量1 g/L,催化剂投加量为0.1 g/L。实验结果如图9所示。

由图9可知,KI、MeOH和TBA足量加入后,TC去除率均出现明显下降,不同猝灭剂的影响大小依次为KI>MeOH>TBA。说明整个氧化降解反应是以催化剂表面自由基和溶液中自由基共同参与完成,其中, $\cdot\text{SO}_4^-_{\text{ads}}$ 和 $\cdot\text{OH}_{\text{ads}}$ 起主导作用。

结合材料的表征结果和自由基掩蔽实验结果,“60%GZ/AC+PS”体系中可能的反应过程如下:首

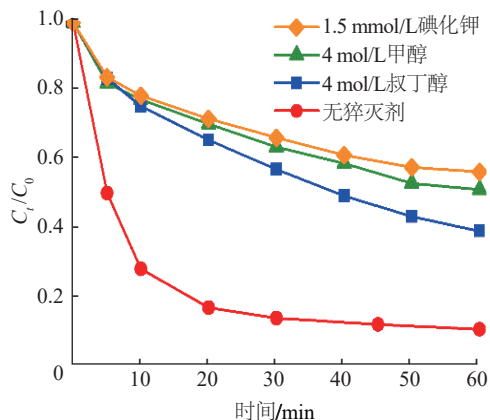


图9 自由基猝灭剂对催化过硫酸盐氧化降解TC的影响

Fig. 9 Effects of free radical quenching on the degradation of TC

先,溶液中的 $S_2O_8^{2-}$ 吸附在60%GZ/AC表面上,形成吸附态 $S_2O_8^{2-}$,然后复合材料表面上活性组分(包括钢渣中活性金属和活性炭中富电子官能团等)将电子传递给吸附态 $S_2O_8^{2-}$,使其分子中O—O键断裂,并形成 $\cdot SO_4^-$;此外,一部分 $\cdot SO_4^-$ 还可与 H_2O 反应生成 $\cdot OH$;随后吸附的TC分子被活性自由基 $\cdot SO_4^-$ 和 $\cdot OH$ 氧化降解。

2.5 稳定性考察

稳定性是催化剂的重要评价指标,是工业应用的前提条件。在催化剂投加量为0.1 g/L,PS投加量为1 g/L,初始TC质量浓度100 mg/L,溶液初始pH=4.0,反应温度为35℃的条件下,考察60%GZ/AC和单独GZ的稳定性,结果如图10所示。每次实验后催化剂经过过滤、洗涤后重复使用。

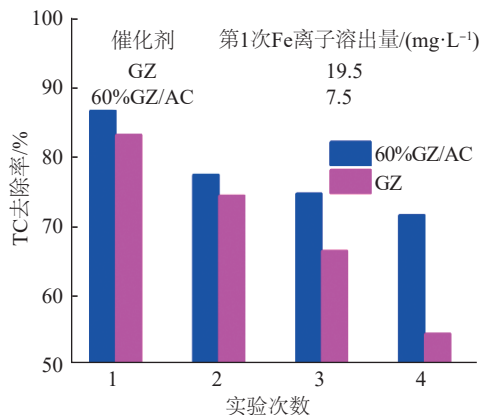


图10 60%GZ/AC和GZ稳定性分析

Fig. 10 Stability analysis of 60%GZ/AC and GZ

由图10可知,单独GZ连续循环使用4次后,反应60 min对应的TC去除率从83.1%下降至54.4%,

下降幅度为28.7%;而60%GZ/AC连续循环使用4次后,TC去除率从86.6%下降至71.5%,下降幅度为15.1%,说明复合材料比单独钢渣体现出更好的催化稳定性。为分析两者稳定性差异的原因,分别采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)对两者反应后溶液中的铁离子进行测试。测试结果表明,单独GZ在第1次实验后溶液中铁离子质量浓度为19.5 mg/L,是60%GZ/AC第1次实验后溶液中铁离子浓度(7.5 mg/L)的2.6倍,说明复合材料相比于单独钢渣而言,可更好地避免金属溶出,进而体现出更好的催化稳定性。这可能是由于GZ与活性炭进行高温复合后,活性炭丰富的孔隙结构和表面官能团可增强活性炭与钢渣中活性金属之间相互作用力,避免了活性金属的流失。

3 结论

(1)通过改变GZ的添加比例制备了系列GZ/AC复合材料,并用其活化PS处理TC。研究表明,活性炭在复合过程中对钢渣具有还原作用,从而提高了零价金属的含量,进而增强了其催化活性。在反应温度为65℃时,催化剂60%GZ/AC作用下盐酸四环素(100 mg/L)的去除率可达97%。

(2)GZ/AC复合材料催化PS对TC的降解符合准二级动力学。60%GZ/AC催化反应的活化能为40.98 kJ/mol,属于表面反应控制。

(3)自由基掩蔽实验结果表明,GZ/AC复合材料催化PS降解TC的过程是以催化剂表面自由基、溶液中硫酸根自由基和羟基自由基共同参与反应的氧化过程。

(4)复合材料表现出比钢渣更宽的pH操作窗口以及更好的稳定性能。

参考文献

- [1] LI Guoting, GUO Yiping, ZHAO Weigao. Efficient adsorption removal of tetracycline by layered carbon particles prepared from seaweed biomass[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2017, 36(1):122-127.
- [2] 郭喜丰,肖广全,马丽莉,等. 超声波降解四环素类抗生素废水[J]. 环境工程学报, 2014, 8(4):1503-1509.
- [3] GUO Xifeng, XIAO Guangquan, MA Lili, et al. Degradation of tetracycline antibiotic wastewater by ultrasonic wave[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(4):1503-1509.
- [3] 李志. 磁性碳材料的制备表征及对水中盐酸四环素吸附性能的

- 研究[D]. 马鞍山:安徽工业大学, 2019.
- LI Zhi. Preparation and characterization of magnetic carbon materials and study on adsorption properties of tetracycline hydrochloride in water[D]. Ma'an Shan: Anhui University of Technology, 2019.
- [4] 刘希, 张宇峰, 罗平. 改性花生壳对四环素类抗生素的吸附特性研究[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(5): 35-39.
- LIU Xi, ZHANG Yufeng, LUO Ping, et al. Adsorption characteristics of modified peanut shell for tetracycline antibiotics[J]. Environmental Pollution & Control, 2013, 35(5): 35-39.
- [5] VIENO N M, HÄRKKI H L, TUHKANEN T, et al. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(14): 5077-5084.
- [6] WANG Jianbing, ZHI Dan, ZHOU Hao, et al. Evaluating tetracycline degradation pathway and intermediate toxicity during the electrochemical oxidation over a $\text{Ti/Ti}_4\text{O}_7$ anode[J]. Water Research, 2018, 137(10): 13649-13697.
- [7] LOU Yaoyin, YE Zhilong, CHEN Shaohua, et al. Influences of dissolved organic matters on tetracyclines transport in the process of struvite recovery from swine wastewater [J]. Water Research, 2018, 134(5): 311-326.
- [8] SHEN Tao, WANG Qi, GUO Zhaoying, et al. Hydrothermal synthesis of carbon quantum dots using different precursors and their combination with TiO_2 for enhanced photocatalytic activity[J]. Ceramics International, 2018, 44(10): 11828-11834.
- [9] 张霄, 张静, 同春晖, 等. CuO@C 催化过二硫酸盐降解盐酸四环素研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(4): 17-20.
- ZHANG Xiao, ZHANG Jing, YAN Chunhui, et al. Catalytic degradation of tetracycline hydrochloride by perdisulfide with CuO@C [J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(4): 17-20.
- [10] JIANG Xia, GUO Yinghui, ZHANG Liangbo, et al. Catalytic degradation of tetracycline hydrochloride by persulfate activated with nano Fe^0 immobilized mesoporous carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 341: 392-401.
- [11] 林尤强. 过硫酸盐活化高级氧化技术在废水处理中的应用[D]. 长春: 长春理工大学, 2020.
- LIN Youqiang. Application of persulfate activated advanced oxidation technology to wastewater treatment[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2020.
- [12] 贾要强, 孙志敏, 王星磊, 等. 钢渣资源化利用现状分析[J]. 河北企业, 2017, 334(5): 61-62.
- JIA Yaoqiang, SUN Zhimin, WANG Xinglei, et al. Analysis on the present situation of steel slag resource utilization[J]. Hebei Qiye, 2017, 334(5): 61-62.
- [13] 郭婧怡, 马扬帆, 杨绍贵, 等. 切割钢渣活化过硫酸盐降解偶氮染料酸性红 73[J]. 环境科学学报, 2019, 39(8): 2550-2558.
- GUO Jingyi, MA Yangfan, YANG Shaogui, et al. Degradation of azo dyes acid red 73 by activates persulfate with cutting steel slag[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(8): 2550-2558.
- [14] 程敏. 基于钢渣资源化利用的类 Fenton 反应去除有机污染物的机理研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- CHENG Min. The mechanism of organic pollutants removal by Fenton-like reaction based on steel slag resource utilization [D]. Changsha: Hunan University, 2018.
- [15] REY A, FARALDOS M, CASAS J A, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 86(1): 69-77.
- [16] BAI Jianfei, LIU Yong, YIN Xiaohong, et al. Efficient removal of nitrobenzene by Fenton-like process with Co-Fe layered double hydroxide[J]. Applied Surface Science, 2017, 416: 45-50.
- [17] SING K S W, WILLIAMS R T. Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials [J]. Adsorption Science & Technology, 2004, 22(10): 773-782.
- [18] 姚梅琴, 余剑, 郭凤, 等. 氧化铁石墨固相还原非等温反应动力学[J]. 化工学报, 2013, 64(6): 2072-2079.
- YAO Meiqin, YU Jian, GUO Feng, et al. Kinetics of nonisothermal reaction of solid phase reduction of iron oxide graphite[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2013, 64(6): 2072-2079.
- [19] 郑柏存, 胡黎明, 杨纪民, 等. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 还原过程的 TPR 研究[J]. 信息记录材料, 1993(3): 6-8.
- ZHENG Bocun, HU Liming, YANG Jimin, et al. Study on TPR of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ reduction process[J]. Xinxu Jilu Cailiao, 1993(3): 6-8.
- [20] LIU Hongxia, YAO Jiayi, WANG Lianhong, et al. Effective degradation of fenitrothion by zero-valent iron powder Fe^0 activated persulfate in aqueous solution: Kinetic study and product identification[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 1479-1488.
- [21] LUO Wei, ZHU Lihua, WANG Nan, et al. Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled BiFeO_3 as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst [J]. Environment Science & Technology, 2010, 44(5): 1786-1791.
- [22] PEYTON G R. The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers[J]. Marine Chemistry, 1993, 41(1): 91-103.
- [23] YANG D S, BHATTACHARJYA D, SONG M Y, et al. Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon with different morphologies for the oxygen reduction reaction: Effect of iron species and synergy of textural properties[J]. ChemCatChem, 2015, 7(18): 2882-2990.
-
- [作者简介] 黄艳(1987—), 硕士, 实验师. E-mail: huangyan0907@163.com. 通讯作者: 邢波, 博士. E-mail: xingbo0216@163.com.
- [收稿日期] 2021-11-26(修改稿)