

# 亚超临界体系 Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 酸化资源化降解制药污泥的研究

张宇威<sup>1,3</sup>, 王紫嫵<sup>1</sup>, 郭俊江<sup>1</sup>, 王兴源<sup>1</sup>, 李彬<sup>1\*</sup>, 宁平<sup>2</sup>

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650000;

2. 冶金及化工行业废气资源化国家地方联合工程研究中心, 云南 昆明 650000;

3. 南大恩洁优环境技术(江苏)股份公司, 江苏 南京 210093)

**摘要:** 利用浸渍法制备 Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 多金属催化剂, 并将其用于抗生素的液相催化。结果表明, 在反应温度为 330°C、反应时间为 0.5 h、催化剂添加质量分数为 20%、氧化系数为 2.5 的条件下, 诺氟沙星 TOC 去除率高达 78.62%, 同时, 甲酸质量浓度为 64.65 mg/L、乙酸质量浓度为 201.65 mg/L、丙酸质量浓度为 15.09 mg/L、乳酸质量浓度为 35.24 mg/L。回用催化剂催化效率可达到新鲜催化剂的 80%, 具有较好的稳定性。

**关键词:** 亚超临界; 制药污泥; 资源化降解; 甲酸

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)07-0120-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.07.023

## Acidification and degradation of antibiotics by Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> in sub-supercritical system

ZHANG Yu-wei<sup>1,3</sup>, WANG Zi-xuan<sup>1</sup>, GUO Jun-jiang<sup>1</sup>, WANG Xing-yuan<sup>1</sup>, LI Bin<sup>1\*</sup>, NING Ping<sup>2</sup>

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology,

Kunming 650000, China; 2. National and Local Joint Engineering Research Center for Reutilization of Metallurgical and

Chemical Industrial Waste Gas, Kunming 650000, China; 3. NJU Environmental Technologies (Jiangsu)

Co., Ltd., Nanjing 210093, China)

**Abstract:** Antibiotic-containing sludge in the pharmaceutical industry is toxic and harmful, and its biodegradation and re-utilization are difficult. Herein, a method for efficient degradation of pharmaceutical sludge under sub/supercritical system is proposed. Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> bimetallic catalyst is prepared by means of impregnation method, and used in liquid-phase catalysis of antibiotics. Results show that under the reaction temperature of 330°C, reaction time of 0.5 h, catalyst addition of 20wt% and oxidation coefficient of 2.5, the removal rate of norfloxacin reaches 78.62%, and the concentration of formic acid produced is 64.65 mg·L<sup>-1</sup>, that of acetic acid is 201.65 mg·L<sup>-1</sup>, that of propionic acid is 15.09 mg·L<sup>-1</sup>, and that of lactic acid is 35.24 mg·L<sup>-1</sup>. The catalytic efficiency of the reused catalyst can reach 80% of that of the fresh catalyst, and it has good stability.

**Key words:** sub-supercritical; pharmaceutical sludge; degradation to resource; formic acid

我国在十四五规划中提出了“碳达峰、碳中和”的战略目标, 推动低碳节能与开发清洁能源已经成为目前中国环保行业的新主题<sup>[1]</sup>。大量研究表明, 在一定的工艺条件下, 可以将有机质转化为有机酸产物<sup>[2]</sup>。其中“甲酸”作为一种储氢能源, 可以达到减少化石燃料的消耗而备受重视<sup>[3-5]</sup>。

我国是世界最大的抗生素生产与出口国, 在抗生素的生产过程中会产生大量制药污泥。在《国家危险废物名录》中, 制药污泥被列为危险废物, 若不

进行合理监管与处理, 将对人类的公共健康产生严重威胁<sup>[6-7]</sup>。常见的处置制药污泥以焚烧法为主, 该方法在造成大量能源消耗的同时, 还会产生大量二次污染物<sup>[8-10]</sup>。

因此, 笔者选取抗生素诺氟沙星为制药污泥模型化合物、甲酸为目标产物。在亚超临界体系下, 对诺氟沙星模拟制药污泥进行定向催化和高效降解。通过优化工艺参数提升抗生素降解率和有机酸浓度。同时, 研究了催化剂的稳定性及催化机理。

收稿日期: 2022-07-19; 修回日期: 2023-05-15

基金项目: 云南省科技计划项目(202001AT070088); 国家自然科学基金(5206100111); 昆明理工大学分析测试基金(2020M20192207064)

作者简介: 张宇威(1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制, ywzhang@njuae.cn; 李彬(1979-), 男, 博士, 教授, 研究方向为水污染控制, 通讯联系人, libin@kust.edu.cn。

## 1 实验和方法

### 1.1 原料与试剂

诺氟沙星(NOR,纯度98%),上海麦克林生化科技有限公司生产;二氧化锡(SnO<sub>2</sub>)、氧化铈(CeO),优级纯,阿拉丁工业有限公司生产;CuNO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、过氧化氢、乙醇,均为分析纯,天津风船化学试剂有限公司生产;氢气、氮气,昆明梅塞尔气体有限公司生产;去离子水由超纯水机(Senior-D-20,博源斯有限公司生产)制备。

### 1.2 催化剂制备

依据实验设定配比金属硝酸盐和催化剂载体,采用等体积浸渍法制备催化剂。并在5% H<sub>2</sub>和95% N<sub>2</sub>的气氛下,550℃高温还原2 h,制得多金属合金催化剂。

### 1.3 亚超临界资源化催化降解制药污泥实验

称取0.025 g诺氟沙星粉末、相应抗生素质量分数的合金催化剂,移取相应氧化系数的双氧水,最后利用超纯水定容至7 mL配置成诺氟沙星模拟制药污泥。

### 1.4 实验计算与数据处理

氧化系数(OC)由式(1)计算,氧化系数为1,反应式如下:

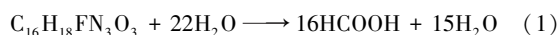


表1 催化剂筛选实验结果

产物种类 氧化系数	甲酸质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )		乙酸质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )		丙酸质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )		乳酸质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )		TOC去除率/%	
	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0
Not add	5.96	2.46	59.98	14.42	7.65	3.46	47.85	49.34	54.66	38.14
Ni-SnO <sub>2</sub>	6.60	2.08	102.21	15.93	11.70	4.23	44.05	24.28	64.30	44.25
Ni/Cu-SnO <sub>2</sub>	36.23	3.59	111.02	15.93	22.94	3.70	57.23	24.28	71.36	55.32
Ni/Fe-SnO <sub>2</sub>	43.49	9.22	114.30	17.01	23.13	5.65	51.28	33.68	73.65	55.69
Fe-SnO <sub>2</sub>	5.12	1.97	52.52	9.87	6.70	2.37	41.90	33.78	66.37	50.23
Ni-CeO	5.28	1.87	81.77	10.96	9.36	2.63	35.24	37.50	55.67	44.65
Ni/Cu-CeO	30.43	6.18	96.01	11.40	19.27	3.79	48.07	22.57	68.36	57.36
Ni/Fe-CeO	33.23	7.04	84.83	13.00	17.67	4.32	39.19	25.74	69.36	58.95
Fe-CeO	4.55	1.43	70.48	10.99	8.07	2.91	30.37	16.74	64.37	49.26

由表1可知,该实验产物主要有甲酸、乙酸、丙酸和乳酸。同时添加催化剂和氧化剂能显著提高TOC去除率和有机酸浓度,其中,Fe-Ni/SnO<sub>2</sub>催化剂可获得最佳有机酸质量浓度分别为:甲酸质量浓度为42.3 mg/L;乙酸质量浓度为110.3 mg/L;乳酸

质量浓度为55.4 mg/L;丙酸质量浓度为24.3 mg/L,此时,TOC去除率可达73%。因此,后续实验将采用Fe-Ni/SnO<sub>2</sub>催化剂进行工艺参数优化。

TOC去除率、抗生素资源化产率计算式分别为:

$$\text{TOC去除率} = (1 - \text{溶液残留TOC浓度} / \text{溶液初始TOC浓度}) \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{有机酸产率} = (\text{有机酸产物中碳分子质量} / \text{溶液中碳分子质量}) \times 100\% \quad (3)$$

### 1.5 样品分析

利用883 Basic IC Plus离子色谱仪分析降解溶液中有有机酸浓度,Metrosep Organic Acids-250/7.8分离柱;Metrosep Organic Acids guard/4.6保护柱检测产物中有有机酸浓度。测试条件:淋洗液为0.5 mmol/L硫酸溶液,流速为0.5 mL/min;再生溶液为25 mmol/L氯化锂溶液;进样体积为20 μL;检测器采用电导检测方式。

## 2 实验结果与讨论

亚超临界体系下Ni/SnO<sub>2</sub>和Ni/CeO基催化剂能够显著提升模拟制药污泥的资源化降解效率<sup>[11]</sup>。在Ni/SnO<sub>2</sub>催化剂的基础上,选取Fe和Cu这2种过渡金属,采用等体积浸渍法制备了合金催化剂。

### 2.1 催化剂筛选

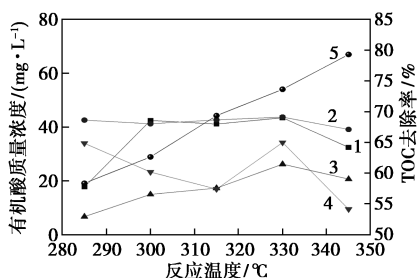
在反应温度为330℃、诺氟沙星粉末添加质量为0.25 g、催化剂添加质量为0.05 g、反应时间为0.5 h的条件下进行催化剂筛选实验。结果如表1所示。

有机酸产物中,甲酸在化学合成和可持续的能源储存方面具有极大的应用前景,因此后续实验以

甲酸质量浓度为导向进行工艺参数优化。

## 2.2 反应温度的影响

在诺氟沙星质量为 0.25 g、催化剂添加质量为 0.05 g、反应时间为 0.5 h 下,考察反应温度对抗生素模拟制药污泥降解效果的影响,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在 285~315℃ 的温度区间内,乳酸质量浓度随着温度的升高而降低;甲酸质量浓度不断升高,并稳定在 43 mg/L 左右;乙酸质量浓度不随着温度的升高而改变,稳定在 43 mg/L。诺氟沙星 TOC 去除率与温度呈正相关。当反应温度从 285℃ 上升至 345℃ 时,诺氟沙星溶液的 TOC 去除率从 58.36% 上升至 79.32%。这是因为随着温度的上升会提高反应速率。但过高的反应温度会增加亚超临界水的腐蚀性<sup>[12]</sup>。所以,最佳反应温度为 330℃。

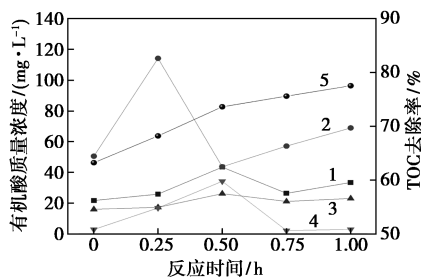


1—甲酸质量浓度;2—乙酸质量浓度;3—丙酸质量浓度;  
4—乳酸质量浓度;5—TOC 去除率

图 1 反应温度对亚超临界体系抗生素模拟制药污泥的资源化降解实验效果的影响

## 2.3 反应时间的影响

在诺氟沙星质量为 0.25 g、催化剂添加质量为 0.05 g、反应温度为 330℃ 下,考察反应时间对抗生素模拟制药污泥降解效果的影响,结果如图 2 所示。反应时间从达到反应温度 330℃ 时开始计算。由图 2 可知,在反应时间为 0.25 h 时,体系会生成较多的乙酸,质量浓度可达 114.3 mg/L。当反应时间延长



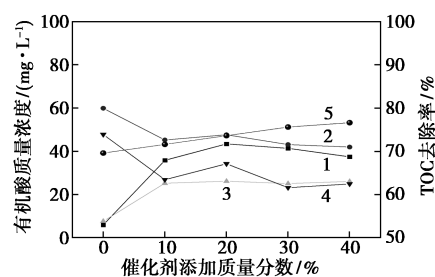
1—甲酸质量浓度;2—乙酸质量浓度;3—丙酸质量浓度;  
4—乳酸质量浓度;5—TOC 去除率

图 2 反应时间对亚超临界体系抗生素模拟制药污泥的资源化降解实验效果的影响

至 0.5 h 时,乙酸质量浓度大幅下降,甲酸质量浓度达到峰值,为 43.48 mg/L。且该条件对诺氟沙星矿化反应十分迅速。当反应时间为 0 h 时,诺氟沙星溶液的 TOC 去除率就可以达到 50%。在前 0.5 h 内,模拟制药污泥 TOC 去除率增长迅速,反应时间为 0.25 h 时,TOC 去除率就可达到 68.23%;反应时间为 0.5 h 时,诺氟沙星 TOC 去除率达到 73.65%;当反应时间大于 0.5 h 时,诺氟沙星的 TOC 降解率增长缓慢。因此,最佳反应时间为 0.5 h<sup>[12]</sup>。

## 2.4 催化剂添加质量分数的影响

在诺氟沙星质量为 0.25 g、反应温度为 330℃、反应时间为 0.5 h 的条件下,考察催化剂添加质量分数对抗生素模拟制药污泥降解效果的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着催化剂质量分数从 10% 增加到 50%,降解率也逐渐增大,分别为 69.62%、71.63%、73.45%、75.55% 和 76.65%。催化剂的质量分数从 10% 增加到 20% 时,诺氟沙星的降解率提升较大,而当催化剂质量分数从 40% 增加到 50% 时,两者的降解率仅仅相差 1.10%,提高的程度并不明显。



1—甲酸质量浓度;2—乙酸质量浓度;3—丙酸质量浓度;  
4—乳酸质量浓度;5—TOC 去除率

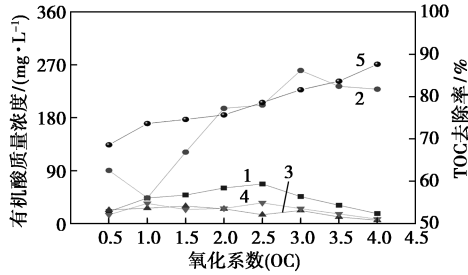
图 3 催化剂添加质量分数对亚超临界体系抗生素模拟制药污泥的资源化降解实验效果的影响

当 Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 催化剂质量分数达到 20% 时,甲酸质量浓度有小幅度提升,降解液中甲酸质量浓度为 43.48 mg/L;乙酸质量浓度为 47.73 mg/L;丙酸质量浓度为 26.21 mg/L;乳酸质量浓度为 34.28 mg/L。但是当 Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 催化剂质量分数超过 20% 时,目标产物甲酸及其他有机酸质量浓度趋于稳定。因此,最佳催化剂添加质量分数为 20%。

## 2.5 氧化系数的影响

在反应温度为 330℃、反应时间为 0.5 h、催化剂添加质量分数为 20% 的实验条件下,考察氧化系数对抗生素模拟制药污泥降解效果的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知,随着氧化系数的增加,乙酸

质量浓度持续增大。乙酸可以通过不断氧化生成甲酸,同时甲酸也在被不断的氧化分解,并在 OC 为 2.5 时甲酸质量浓度达到峰值 64.65 mg/L。

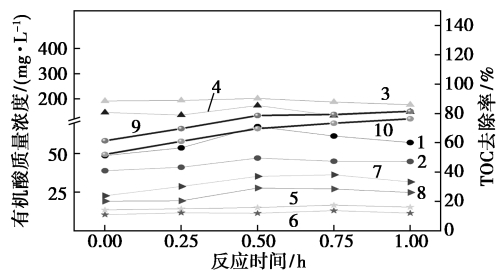


1—甲酸质量浓度;2—乙酸质量浓度;3—丙酸质量浓度;  
4—乳酸质量浓度;5—TOC 降解率

图 4 氧化系数对亚超临界体系抗生素模拟  
制药污泥的资源化降解实验效果的影响

## 2.6 催化剂稳定性实验

赤泥催化剂稳定性实验结果如图 5 所示。由图 5 可知,添加回用 Ni-Fe/SnO<sub>2</sub> 催化剂条件下,TOC 去除率相比新鲜催化剂降幅不大,两者只相差 5% 左右。回用和新鲜催化剂的有机酸产生浓度的变化趋势相同,回用催化剂在最佳实验条件下,甲酸质量浓度为 47.08 mg/L、乙酸质量浓度为 173.40 mg/L、丙酸质量浓度为 11.31 mg/L、乳酸质量浓度为 27.66 mg/L。由此可知,添加回用 Ni-Fe/SnO<sub>2</sub> 催化剂的有机酸产生质量浓度相比添加新鲜催化剂时仅下降 20% 左右,具有较好的稳定性。



1—新鲜催化剂下的甲酸质量浓度;2—回用催化剂下的甲酸质量浓度;3—新鲜催化剂下的乙酸质量浓度;4—回用催化剂下的乙酸质量浓度;5—新鲜催化剂下的丙酸质量浓度;6—回用催化剂下的丙酸质量浓度;7—新鲜催化剂下的乳酸质量浓度;8—回用催化剂下的乳酸质量浓度;9—新鲜催化剂下的 TOC 去除率;10—回用催化剂下的 TOC 去除率

图 5 赤泥催化剂稳定性实验结果

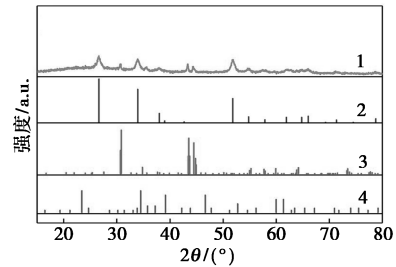
在反应温度为 330℃、反应时间为 0.5 h、Ni-Fe/SnO<sub>2</sub> 催化剂添加质量分数为 20%、氧化系数为 2.5 的最佳实验条件下,甲酸质量浓度可达 64.65 mg/L,其他有机酸乙酸质量浓度为 201.65 mg/L、丙酸质量浓度为 15.09 mg/L、乳酸质量浓度为 35.24 mg/L,

此时,TOC 去除率为 78.62%。

## 3 催化剂的表征结果

### 3.1 XRD 分析

Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 谱图如图 6 所示。由图 6 中可以看出,Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 催化剂的物相结构主要由二氧化锡 SnO<sub>2</sub>、陨菱铁镍矿 (CFe<sub>2</sub>H<sub>24</sub>Ni<sub>6</sub>O<sub>23</sub>) 和锡化镍 (Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>) 组成。其中锡化镍 (Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>) 与标准卡片上的 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> 峰相比有所偏移。其中,SnO<sub>2</sub> 的 (110) 和 (211) 晶面所在的角度的衍射峰增强,表明通过浸渍煅烧可以在不改变 SnO<sub>2</sub> 的活性晶面的同时提升催化活性。

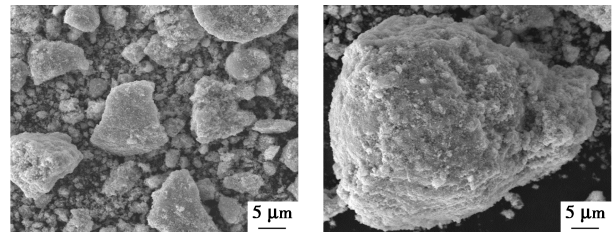


1—CFe<sub>2</sub>H<sub>24</sub>Ni<sub>6</sub>O<sub>23</sub>00-026-1286;2—Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>03-065-9456;  
3—SnO<sub>2</sub>01-077-0447;4—Fe-Ni/SnO<sub>2</sub>

图 6 Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 谱图

### 3.2 SEM 分析

通过扫描电镜 (SEM) 对反应前后 Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 催化剂的微观形貌进行分析,如图 7 所示。从图 7(a)、图 7(b) 可知,反应前 Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 催化剂呈不规则状,且结构较为松散;而反应后的 Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 催化剂会发生烧结聚合,使得实验中资源化降解率下降。



(a) 反应前 Fe-Ni/SnO<sub>2</sub>

(b) 反应后 Fe-Ni/SnO<sub>2</sub>

图 7 反应前后 Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 催化剂的 SEM 图

反应前后 Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 催化剂 SEM-EDS 图及测试结果分别如图 8、表 2 所示。从图 8 中可以看出,SEM-EDS 检测发现催化剂上均匀分布着 Fe、Ni、Sn 3 种元素,证明催化剂合成过程中 Fe、Ni 被成功地负载至 SnO<sub>2</sub> 上。反应前后催化剂中 Fe、Ni、Sn

的元素占比变化较少,证明 Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 催化剂具有较好的稳定性。

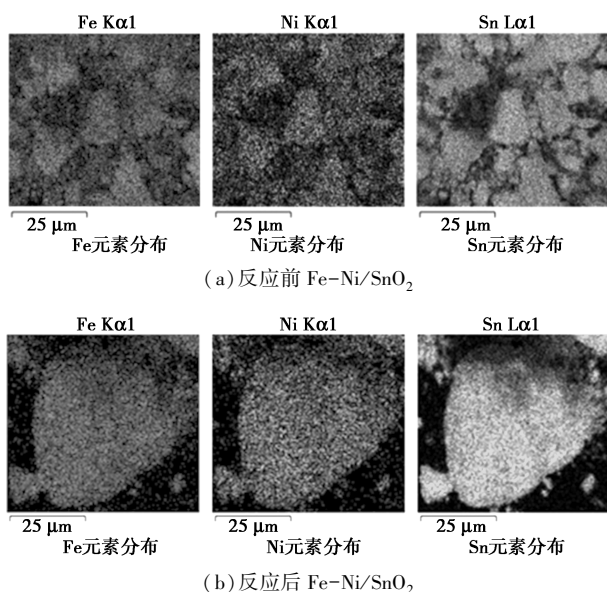


图 8 反应前后 Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 催化剂 SEM-EDS 图

表 2 反应前后 Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 催化剂的 SEM-EDS 测试结果

元素	线类型	反应前质量分数/%	反应后质量分数/%
Fe	K 线系	12.72	10.45
Ni	K 线系	11.99	11.16
Sn	L 线系	75.28	78.39

### 3.3 BET 分析

SnO<sub>2</sub> 和 Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线如图 9 所示,Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 和 SnO<sub>2</sub> 的 BET 测试结果如表 3 所示。从图 9 中可以看出,其曲线符合 IV 类型吸附-脱附等温曲线,为 H<sub>3</sub> 型滞后环。由表 3 可知,Ni/SnO<sub>2</sub> 与 SnO<sub>2</sub> 相比,其比表面积、孔容和平均孔径均有减少。这是因为在等体积浸渍法制备催化剂时,铁镍负载在催化剂窄体 SnO<sub>2</sub> 孔道内所致。

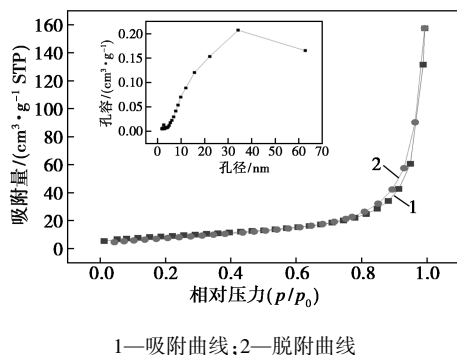


图 9 SnO<sub>2</sub>、Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 的 BET 图

表 3 Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 和 SnO<sub>2</sub> 的 BET 测试结果

	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径/nm
Fe-Ni/SnO <sub>2</sub>	32.1702	0.0946	7.7720
SnO <sub>2</sub>	53.6015	0.1109	8.2812

Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 催化剂属于介孔和大孔结构,丰富的孔隙结构使赤泥适合用作抗生素催化资源降解的催化剂。

### 3.4 H<sub>2</sub>-TPR 分析

Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线如图 10 所示。从图 10 中可以看出,有 3 个还原峰:310℃ 附近的峰是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还原成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的还原峰;460℃ 附近的峰是 NiO 的还原峰,这些还原峰相较于纯物质峰均有所偏移,是由于这些元素通过插入 SnO<sub>2</sub> 晶格中产生氧空位导致;610℃ 附近的峰是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还原成 FeO 和 Sn 的还原峰。与纯物质还原峰相比,还原温度均有所降低,表明催化剂 Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 具有良好的氧化还原能力。

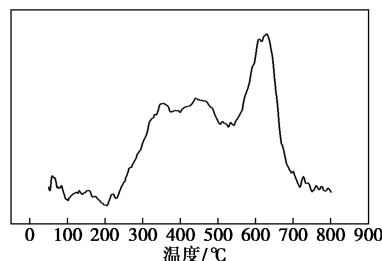


图 10 Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 的 H<sub>2</sub>-TPR

## 4 降解动力学分析

动力学方程式为<sup>[15]</sup>:

$$-dC/dt = k(C)^m(O)^n \quad (4)$$

式中:C 为模拟制药污泥中诺氟沙星 TOC,mg/L;t 为反应时间,h;k 为反应速率常数;O 为双氧水质量浓度,mg/L。

式(4)中反应速率常数可由阿伦尼乌斯公式计算:

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

式中:k<sub>0</sub> 为指前因子,量纲与反应级数 m、n 有关;E<sub>a</sub> 为反应活化能,J/mol;R 为理想气体常数,8.314 J/(mol·K);T 为反应温度,K。

当反应温度和双氧水用量一定时,反应式(4)可以简化为:

$$-dC/dt = KC^m \quad (6)$$

式中:K=k<sub>0</sub> exp(-E<sub>a</sub>/RT) (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>0</sub><sup>n</sup>,为氧化反应的

宏观速率常数,  $\text{h}^{-1}$ 。

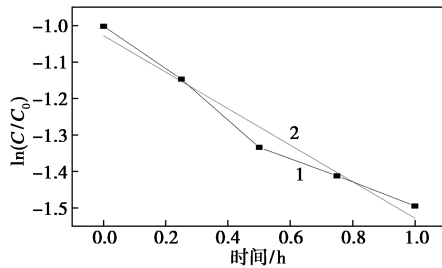
#### 4.1 反应级数 $m$ 的确定

在反应温度为  $330^\circ\text{C}$ 、诺氟沙星质量为  $0.025\text{ g}$ 、催化剂添加质量分数  $20\%$  的实验条件下,  $\ln c/c_0$  与反应时间  $t$  的拟合曲线如图 11 所示。由图 11 可知,  $\ln c/c_0$  与反应时间  $t$  呈线性关系,  $R^2$  为  $0.9686$ 。其反应符合一级反应动力学,  $m=1$ 。

因此,亚超临界体系制药废水资源化降解实验速率方程可简化为:

$$-dC/dt = KC \quad (7)$$

式中:  $C$  为模拟制药污泥中诺氟沙星 TOC,  $\text{mg/L}$ ;  $t$  为反应时间,  $\text{h}$ ;  $K$  为氧化反应的宏观速率常数,  $\text{h}^{-1}$ 。



1—氧化系数=1; 2—拟合曲线

图 11 亚超临界体系制药废水资源化降解实验反应级数  $m$  的确定

#### 4.2 反应级数 $n$ 的确定

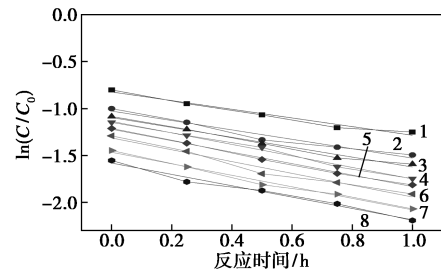
从方程  $K = k_0 \exp(-E_a/RT) (\text{H}_2\text{O}_2)_0^n$  可知, 当反应温度不变时, 可以简化方程式为:

$$K = k(\text{H}_2\text{O}_2)_0^n \quad (8)$$

取对数可得:

$$\ln K = n \ln (\text{H}_2\text{O}_2)_0 \quad (9)$$

在反应温度  $330^\circ\text{C}$ 、诺氟沙星质量为  $0.025\text{ g}$ 、催化剂添加质量分数为  $20\%$  的实验条件下, 在不同氧化剂添加质量分数下对  $\ln c/c_0$  与反应时间  $t$  进行拟合, 结果如图 12 所示, 具体拟合参数如表 4 所示。由图 12、表 4 可知, 反应速率与  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加量呈正相关。



1— $OC=0.5$ ; 2— $OC=1$ ; 3— $OC=1.5$ ; 4— $OC=2$ ; 5— $OC=2.5$ ;  
6— $OC=3$ ; 7— $OC=3.5$ ; 8— $OC=4$

图 12 不同氧化系数下的实验结果

表 4 不同氧化系数下的实验结果

$\text{H}_2\text{O}_2$ 初始投加量/ $\text{mL}$	0.07	0.14	0.28	0.35	0.42	0.49	0.56
$\text{H}_2\text{O}_2$ 初始质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	2330.02	4660.04	6990.06	9320.08	11650.1	13980.12	16310.14
$OC$	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5
$K/\text{h}^{-1}$	0.46138	0.50054	0.52699	0.61263	0.61026	0.62834	0.61328
$R^2$	0.96953	0.95816	0.98098	0.99103	0.99516	0.96741	0.9879

氧化系数超过 2 时, 反应速率不与氧化系数呈正相关。因此, 选取表 4 中氧化系数小于 2 的实验数据作  $\ln K$  和  $\ln (\text{H}_2\text{O}_2)_0$  的拟合曲线, 结果如图 13 所示。由图 13 可知, 拟合直线斜率与截距分别对应  $n$  和  $\ln k$  值, 其中  $n=0.1864$ ,  $\ln k=-2.24178$ ,  $R^2=0.90564$ 。

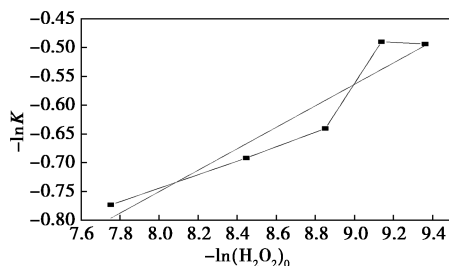
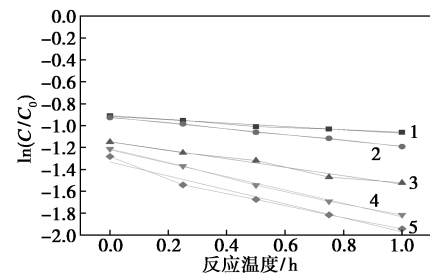


图 13  $\ln K$  和  $\ln (\text{H}_2\text{O}_2)_0$  的拟合曲线

#### 4.3 $E_a$ 的确定

在双氧水添加量为  $0.2\text{ mL}$ 、不同的反应温度下, 依据诺氟沙星降解率的实验数据作  $\ln c/c_0$  与反应时间  $t$  的拟合曲线, 结果如图 14 所示, 具体参数如表 5 所示。由图 14、表 5 可知, 拟合曲线的相关



1— $285^\circ\text{C}$ ; 2— $300^\circ\text{C}$ ; 3— $315^\circ\text{C}$ ; 4— $330^\circ\text{C}$ ; 5— $345^\circ\text{C}$

图 14 不同反应温度下的实验结果

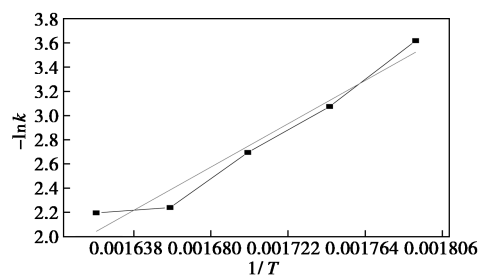
表 5 不同氧化剂添加量下的实验结果

反应温度/K	558.15	573.15	588.15	603.15	618.15
1/K	0.001792	0.001745	0.0017	0.001658	0.001618
K/h <sup>-1</sup>	0.15355	0.26462	0.38699	0.61026	0.63758
ln K	-1.87373	-1.32946	-0.94936	-0.49387	-0.45008
ln k	-3.61901	-3.07474	-2.69463	-2.23915	-2.19535
R <sup>2</sup>	0.97349	0.99754	0.98201	0.99637	0.97569

系数 ( $R^2$ ) 均大于 0.94。

$-\ln k$  和  $1/T$  的拟合曲线如图 15 所示。由图 15 可知该直线的斜率和截距, 计算得知在水热体系下氧化降解反应的反应活化能  $E_a = 8\ 520.63\ \text{J/mol}$  和指前因子  $k_0 = -11.74$ ,  $R^2 = 0.9589$ 。

$$-dC/dt = -11.74 \exp(-8\ 520.63/8.314T) C(\text{H}_2\text{O}_2)_0^{0.1864} \quad (10)$$

图 15  $-\ln k$  和  $1/T$  的拟合曲线

## 5 结论

(1) 在反应温度为  $330\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为  $0.5\ \text{h}$ 、催化剂添加质量分数为  $20\%$ 、氧化系数为  $2.5$  的最佳实验条件下, 模拟诺氟沙星制药污泥的 TOC 去除率高达  $78.62\%$ , 反应后溶液中甲酸质量浓度为  $64.65\ \text{mg/L}$ 、乙酸质量浓度为  $201.65\ \text{mg/L}$ , 二者占总有机酸质量浓度的  $84.17\%$ 。

(2) 测试结果表明, 通过浸渍法成功合成的 Fe-Ni/SnO<sub>2</sub> 合金催化剂具有高催化活性和良好的稳定性。

(3) 动力学模型中反应活化能和指前因子分别为  $E_a = 8\ 520.63\ \text{J/mol}$  和  $k_0 = -11.74$ ,  $R^2 = 0.9589$ 。

## 参考文献

- [1] 张宏霞, 张衍杰, 马茜, 等. “双碳”目标下新能源产业发展趋势[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(5): 1677-1678.
- [2] 金放鸣. 模拟自然加快碳循环: 水热转化生物质为高附加值产品[J]. 化工进展, 2010, (1): 1-10.
- [3] Wang W, Niu M, Hou Y, et al. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to formic acid using molecular oxygen[J]. Green Chemistry, 2014, 16(5): 2614-2618.
- [4] Albert J, Lüders D, Bismann Andreas, et al. Spectroscopic and electrochemical characterization of heteropoly acids for their optimized application in selective biomass oxidation to formic acid[J]. Green Chemistry, 2013, 16(1): 226-237.
- [5] Xu J, Zhao Y, Xu H, et al. Selective oxidation of glycerol to formic acid catalyzed by Ru(OH)<sub>4</sub>/r-GO in the presence of FeCl<sub>3</sub>[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2014, 154: 155267-155273.
- [6] 范举红, 刘锐, 王文东, 等. 制药废水有机污染物特性分析与处理[J]. 化工环保, 2011, 184(4): 332-337.
- [7] 周汇, 买文宁, 肖珊. 微波诱导改性活性炭催化处理低浓度抗生素废水[J]. 环境化学, 2012, 31(10): 1631-1636.
- [8] 郭军, 曾旭. 制药污泥的处理技术进展[J]. 化学工程与装备, 2017, (6): 236-237.
- [9] 裴晋, 于晓华, 姚宏, 等. 制药污泥处理技术研究现状与实验对比[J]. 环境工程学报, 2015, 9(8): 4009-4014.
- [10] 陈冠益, 刘环博, 李健, 等. 抗生素菌渣处理技术研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(2): 459-473.
- [11] Zhang Yuwei, Zhu Hengxi, Guo Junjiang, et al. Resource degradation of pharmacy sludge in sub-supercritical system with high degradation rate of 99% and formic acid yield of 32.44%[J]. Environmental Technology, 2021, 1(1): 1-16.
- [12] 施华顺, 韦朝海, 杨清玉, 等. 诺氟沙星水溶液的湿式氧化分解及其产物的生成途径[J]. 环境工程学报, 2011, 5(6): 1257-1262.
- [13] 刘俊, 曾旭, 赵建夫. NaOH 强化催化湿式氧化处理制药污泥[J]. 化工环保, 2017, 37(1): 106-109.
- [14] Li J T, Wiatowska J S, Maurice V, et al. XPS and ToF-SIMS study of electrode processes on Sn-Ni alloy anodes for Li-ion batteries[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(14): 7012-7018.
- [15] 洪斌勋. 活性炭催化双氧水氧化处理废硫酸的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016. ■