

# The Treatment of the Simulated Ceftazidime Antibiotic Wastewater by ZnO/Graphene

Hongna Deng, Qixuan Lv, Haihui Yu, Tianyu Guan, Chunrui Zhang, Chunbo Che, Jinlong Zuo

College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin Heilongjiang  
Email: 1596244549@qq.com

Received: May 7<sup>th</sup>, 2016; accepted: May 20<sup>th</sup>, 2016; published: May 27<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## Abstract

As a photo-catalyst, nanometer ZnO is non-toxic, harmless and its performance and structure are stable. Graphene, with a unique layer structure, though has a thickness of just 0.335 nm, can provide a good platform for the adhesion of nanometer ZnO. Graphene is a good receptor, which provides a good platform for electronic transmission and suppresses the compound of the photo production electronic-hole. Meanwhile, graphene can adsorb certain substance contained in the antibiotic wastewater, which to a certain extent develops the efficiency and the adsorption of the photo-catalyst, and finally improves the wastewater. In this paper, the best condition to degrade antibiotic wastewater through single factor experiment and orthogonal test is that when the dosing quantity of the catalyst—ZnO/Graphene compound is 25 mg, pH is 6, reaction time is 4 h and temperature is 40°C, the degradation rate can reach 91.6%.

## Keywords

ZnO, Grapheme, Ceftazidime Wastewater

# 氧化锌/石墨烯处理模拟头孢他啶抗生素类废水

邓红娜, 吕奇轩, 郁海会, 关天宇, 张春蕊, 车春波, 左金龙

哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江 哈尔滨  
Email: 1596244549@qq.com

收稿日期: 2016年5月7日; 录用日期: 2016年5月20日; 发布日期: 2016年5月27日

## 摘 要

纳米ZnO作为光催化剂,无毒无害、性能及结构稳定。石墨烯厚度只有0.335 nm,具有独特的层状结构,可以为纳米ZnO附着提供良好的附着平台。石墨烯是良好的电子受体,为电子的传输提供了优异的平台,抑制了光生电子-空穴对的复合,同时石墨烯对抗生素废水中所含物质也有一定吸附性能,也一定程度上提高了光催化剂的催化效率,所以提高了光催化剂对抗生素类废水所含物质的吸附性能,从而达到处理废水的效果。本文制备的ZnO/石墨烯复合物,通过单因素和正交试验得出降解抗生素类废水的最佳条件是:催化剂投加量25 mg, pH为6, 反应时间为4 h, 反应温度为40℃, 降解率达到了91.6%。

## 关键词

氧化锌, 石墨烯, 头孢他啶废水

## 1. 引言

随着制药业规模的不断壮大,产生了大量污染环境的制药废水,而抗生素生产废水占了很大一部分[1][2]。抗生素在生产过程中不同药物品种和生产工艺不同,所产生的废水水质有很大的差别。所以处理抗生素类废水所选择的工艺尤为重要。现阶段处理此类废水的方法已有很多如吸附[3]、膜过滤[4]、生物处理法[5]、高级氧化法[6]等。但现有处理方法中存在许多缺陷,如处理运行成本高,工艺较为复杂,效果不稳定等。本研究采用纳米氧化锌与石墨烯进行复合,通过单因素实验考察反应温度、反应时间、反应物初始浓度和催化剂投加量对头孢他啶去除效率的影响,由正交试验得到最优条件。

## 2. 实验仪器及药品

### 2.1. 实验药品

硝酸锌( $Zn(NO_3)_2$ ); 无水乙醇( $C_2H_5OH$ ); 氢氧化钠( $NaOH$ ); 盐酸( $HCl$ ); 高锰酸钾( $KMnO_4$ ); 氯化钡( $BaCl_2$ ); 双氧水( $H_2O_2$ ); 浓硫酸( $H_2SO_4$ ); 硝酸( $HNO_3$ ); 盐酸( $HCl$ ); 硝酸钠( $NaNO_3$ ); 硼氢化钠( $NaBH_4$ )等均为分析纯; 石墨粉; 亚甲基蓝; 邻菲罗啉;  $NaF$  溶液。

### 2.2. 实验仪器

EMS-9A 加热磁力搅拌器(天津市欧诺仪器仪表有限公司); KQ-500VDE 双频数控超声波清洗(昆山市超声仪器有限公司); FA2004N 电子天平(上海精密科学仪器有限公司); 80-2 离心机(上海逸龙科技有限公司); 722 型可见光分光光度计; DK-8D 电热恒温水槽(上海一恒技术有限公司); UV-5100B 型紫外分光光度计(上海元析仪器有限公司); 电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司); pHS-25 数显 pH 计(上海精密仪器科学有限公司); SX2-5-12 型箱式电阻炉(天津市中环实验电炉有限公司); 50 ml 高压水热反应釜(上海实验电炉厂); 消解仪+消解罐; 温度计; 移液管; 烧杯; 容量瓶; 称量皿; 胶头滴管; 玻璃棒; 研钵; 量筒; 6 cm 滤纸; 布氏漏斗。

## 3. 实验方法

### 3.1. 石墨烯制备

以  $NaBH_4$  为还原剂还原氧化石墨稀制得石墨稀。将 1 g 氧化石墨烯溶于 100 ml 蒸馏水中,超声 1 h,

得到均一透明胶状溶液。随后将溶液移入 500 ml 三颈烧瓶中, 加入 5 g  $\text{NaBH}_4$ , 置于 80℃ 水浴中搅拌条件下反应 10 h, 得到黑色絮状沉淀。反应结束后将沉淀过滤、洗涤, 50℃ 条件下干燥 12 h, 即得到石墨稀。

### 3.2. 纳米氧化锌制备

量取 60 ml 乙醇于 250 ml 的烧杯中, 称取 1 mmol 硝酸锌和 10 mmol 氢氧化钠缓慢倒入该烧杯中, 置于磁力搅拌器上, 在常温条件下以匀速搅拌 3 小时, 完全混合后停止搅拌, 将二者乳浊液放入聚四氟乙烯内衬的高压水热反应釜中, 在 120℃ 烘箱中保温 24 h。置于室温下自然冷却, 降至室温后, 抽滤并分别用无水乙醇和蒸馏水洗涤三次, 得到白色沉淀物, 将其转入 80℃ 烘箱中, 恒温放置 12 h。将烘干后的白色粉末移入以 3℃/min 的升温速率直至升温至 500℃ 的马弗炉中煅烧, 煅烧时间为 3 h。结束后, 自然冷却至室温, 所得产物为纳米氧化锌。

### 3.3. 氧化锌/石墨烯复合材料制备

量取 10 ml 无水乙醇与 20 ml 蒸馏水于烧杯中, 称取 0.01 g 氧化石墨烯粉末倒入烧杯中, 将其置于超声波清洗器中清洗一小时后, 称取 0.1 g 氧化锌粉末加入烧杯中, 搅拌 2 小时, 将混合溶液加入 50 ml 聚四氟乙烯内衬的高压水热反应釜中, 将其放入 120℃ 的烘箱中, 保温 3 h。自然冷却至室温, 用布氏漏斗进行抽滤, 并分别用无水乙醇和蒸馏水洗涤三次, 将洗涤后的产物放入 60℃ 的烘箱中, 干燥 4 h, 所得产物为氧化锌与石墨烯的复合材料。

### 3.4. 模拟头孢他啶抗生素类废水

本实验采用模拟抗生素类废水, 主要处理的抗生素为头孢他啶。

头孢他啶标准曲线的绘制: 准确移取一定量 50 mg/L 头孢他啶标准溶液于 10 ml 比色管中, 加入 3.00 ml  $\text{Fe}^{3+}$  溶液, 将比色管置于 100℃ 的恒温水浴锅加热 70 min, 取出后迅速流水冷却依次准确加入 1.50 ml 邻菲罗啉溶液 2.00 ml, PH 为 6.0 的 Clark-lubs 缓冲液和 1.00 ml 10g/L NaF 溶液, 蒸馏水定容至刻度, 充分摇匀, 静置 5 min 后以试剂空白为参比, 用 1cm 玻璃比色皿于 510 nm 处测定其吸光度[7]。

准确移取 0.10、0.25、0.50、0.75、1.00、1.25、1.50、1.75、2.00、2.25、2.50 ml 的 40 g/ml 的头孢他啶标准溶液于 10 ml 比色管中, 依次测定其吸光度。以吸光度为纵坐标, 以浓度为横坐标绘制标准曲线。

### 3.5. 单因素实验

#### 3.5.1. 反应时间的影响

配制待降解头孢他啶模拟废水的初始浓度为 20 mg/L, 取模拟废水 100 ml, 调节 pH 为 7, 在室温条件下加入催化剂 20 mg。用磁力搅拌器将混合物充分搅拌, 接触完全。将含有纳米氧化锌的头孢他啶混合悬浊液置于暗处 30 min, 达到吸附平衡后, 进行光催化降解实验。反应时间分别为 1 h、2 h、3 h、4 h、5h, 分别取一定量的反应液, 经离心机离心后取上清液于紫外分光光度, 在头孢他啶最大吸收波长( $\lambda = 261$ )处, 测定其吸光度  $A_t$ 。结果见图 2。根据公式  $D(\text{降解率}) = (1 - A_t/A_0) \times 100\%$  来计算其降解率。

#### 3.5.2. 反应温度的影响

配制待降解头孢他啶模拟废水的初始浓度为 20 mg/L, 取模拟废水 100 ml, 调节 pH 为 7, 加入催化剂 20 mg, 反应时间为 4 h。用磁力搅拌器将混合物充分搅拌, 接触完全。将含有纳米氧化锌的头孢他啶混合悬浊液置于暗处 30 min, 达到吸附平衡后, 进行光催化降解实验。取不同温度下一一定量的反应液, 经离心机离心后取上清液于紫外分光光度, 在头孢他啶最大吸收波长( $\lambda = 261$ )处, 测定其吸光度  $A_t$ 。结

果见图 3。根据公式  $D(\text{降解率}) = (1 - A_t/A_o) \times 100\%$  来计算其降解率。

### 3.5.3. 反应 pH 的影响

配制待降解头孢他啶模拟废水的初始浓度为 20 mg/L, 取模拟废水 100 ml, 反应温度为 40℃, 反应时间为 4 h, 加入催化剂 20 mg 用磁力搅拌器将混合物充分搅拌, 接触完全。将含有纳米氧化锌的头孢他啶混合悬浊液置于暗处 30 min, 达到吸附平衡后, 进行光催化降解实验。取不同 pH 下一一定量的反应液, 经离心机离心后取上清液于紫外分光光度, 在头孢他啶最大吸收波长( $\lambda = 261$ )处, 测定其吸光度  $A_t$ , 结果见图 4。根据公式  $D(\text{降解率}) = (1 - A_t/A_o) \times 100\%$  来计算其降解率。

### 3.5.4. 催化剂投加量的影响

配制待降解头孢他啶模拟废水的初始浓度为 20 mg/L, 取模拟废水 100 ml, 反应温度为 40℃, 反应时间为 4 h, pH 为 5, 用磁力搅拌器将混合物充分搅拌, 接触完全。将含有纳米氧化锌的头孢他啶混合悬浊液置于暗处 30 min, 达到吸附平衡后, 进行光催化降解实验。取不同催化剂投加量下一一定量的反应液, 经离心机离心后取上清液于紫外分光光度, 在头孢他啶最大吸收波长( $\lambda = 261$ )处, 测定其吸光度  $A_t$ , 结果见图 5。根据公式  $D(\text{降解率}) = (1 - A_t/A_o) \times 100\%$  来计算其降解率。

## 4. 结果与讨论

### 4.1. 头孢他啶的标准曲线

头孢他啶的标准曲线如图 1 所示。

### 4.2. 单因素实验结果分析

#### 4.2.1. 反应时间的影响

如图 2, 结果表明, 降解率受反应时间影响较大, 反应时间为 4 小时时降解效果最为明显, 故反应时间选择 4 小时。最佳降解率 84%。

#### 4.2.2. 反应温度的影响

见图 3, 结果表明, 降解率随着温度升高而增大, 当温度超过 40℃, 温度越高降解率越小, 所以选择 40℃为反应温度。最佳降解效率 82%。

#### 4.2.3. 反应 pH 的影响

如图 4, 结果表明, 反应的 pH 对反应影响较大, 当 pH 值小于 5 时, 降解率随着它的增大而升高; 当 pH 值大于 5 时, 降解率随着它的增大而降低; 当 pH 值恰好为 5 时降解率最大, 故选择反应的 pH 为 5。最佳降解效率 78%。

#### 4.2.4. 催化剂投加量对反应的影响

如图 5 所示, 降解率随着催化剂投加量的增加而显著升高, 在投加量为 20~25 mg 之间时, 降解率变化不大, 本文选择投加量为 20 mg。最佳降解效率 86%。

### 4.3. 正交试验

根据单因素考察的实验结果, 氧化锌与石墨烯反应时间(A)、反应温度(B)、反应 pH(C)、催化剂投加量(D)的影响。因此以 A、B、C、D 做 4 因素 3 水平的正交试验设计, 因素水平见表 1。采用  $L_9(3^4)$  表, 结果见表 2。

根据极差法分析, 催化剂投加量为关键因素, 反应时间和反应 pH 为重要因素, 反应温度为一般因

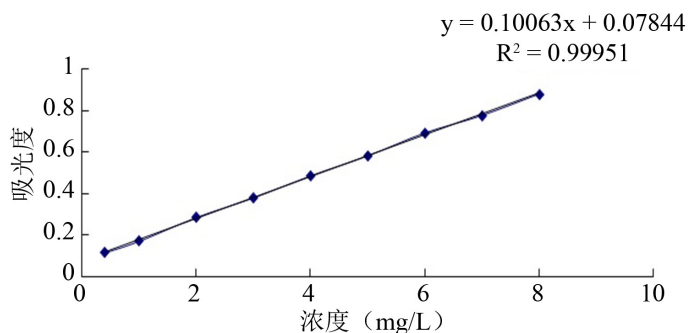


Figure 1. Cefazidime pentahydrate standard curve

图 1. 头孢他啶的标准曲线

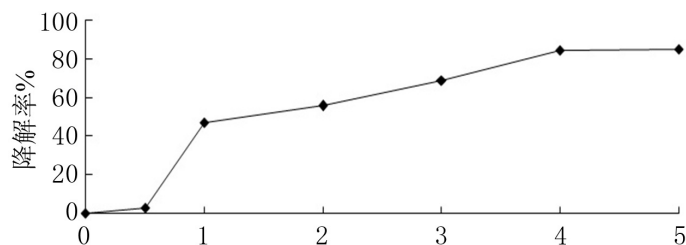


Figure 2. The influence of reaction time on the degradation rate

图 2. 反应时间对降解率的影响

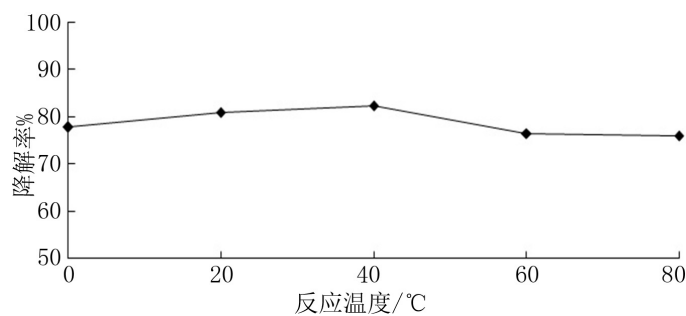


Figure 3. The influence of reaction temperature on the degradation rate

图 3. 反应温度对降解率的影响

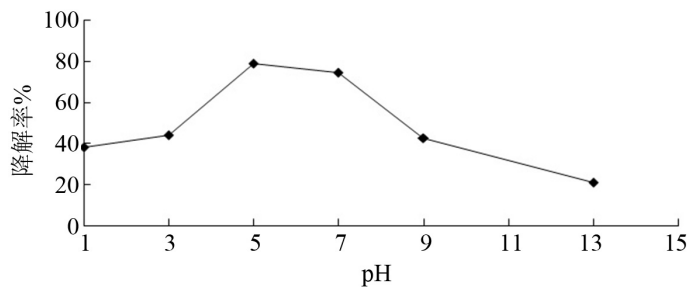


Figure 4. The influence of reaction pH on the degradation rate

图 4. 反应 pH 对降解率的影响

素。各因素的主次顺序为：催化剂投加量 > 反应时间 > 反应 pH > 反应温度。最佳试验方法为 A2B2C2D3

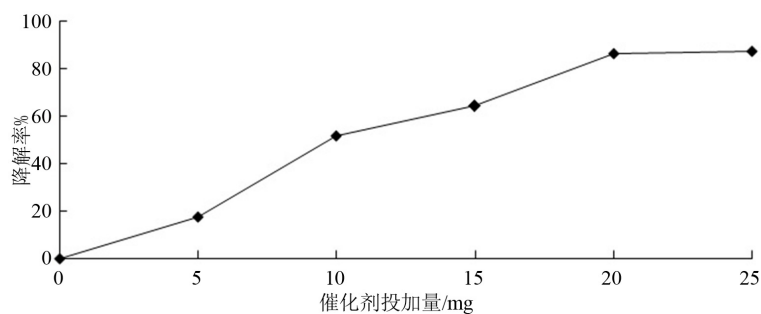


Figure 5. Effect of catalyst dosage on degradation rate  
图 5. 催化剂投加量对降解率的影响

Table 1. Table of factors and levels  
表 1. 因素水平表

水平	A	B	C	D
	时间/h	温度/°C	pH	催化剂投加量/mg
1	3.5	30	5	15
2	4	40	6	20
3	4.5	50	7	25

Table 2. L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) orthogonal trial  
表 2. L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交表

编号	A	B	C	D	降解率/%
1	1	1	1	1	51.2
2	1	2	2	2	56.7
3	1	3	3	3	73.2
4	2	1	2	3	88.6
5	2	2	3	1	66.9
6	2	3	1	2	70.8
7	3	1	3	2	59.8
8	3	2	1	1	80.5
9	3	3	2	3	62.3
k <sub>1</sub>	60.37	66.53	67.51	66.2	66.53
k <sub>2</sub>	75.43	68.03	69.23	62.43	68.03
k <sub>3</sub>	67.53	68.76	66.63	74.70	68.76
R	7.16	2.24	2.60	12.27	2.24

既在催化剂投加量 25 mg, pH 为 6, 反应时间为 4 h, 反应温度为 40°C 的实验条件下, 用磁力搅拌器将混合物充分搅拌, 接触完全。将含有纳米氧化锌的头孢他啶混合悬浊液置于暗处 30 min, 达到吸附平衡后, 进行光催化降解实验。

## 5. 结论

制备的 ZnO/石墨烯复合物, 通过单因素和正交试验得出降解抗生素类废水的最佳条件是: 催化剂投加量 25 mg, pH 为 6, 反应时间为 4 h, 反应温度为 40℃, 降解率达到了 91.6%。

## 基金项目

哈尔滨商业大学大学生创新创业训练计划校级项目(201510240072)。

## 参考文献 (References)

- [1] 陈姗姗. 纳米氧化锌复合粉体的制备及其光催化性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东师范大学, 2010.
- [2] Wang, J., Gao, Z., Li, Z.S., Wang, B., Yan, Y.X., Liu, Q., Mann, T., Zhang, M.L. and Jiang, Z.H. (2011) Green Synthesis of Graphene Nanosheets/ZnO Composites and Electrochemical Properties. *Journal of Solid State Chemistry*, **184**, 1421-1427. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2011.03.006>
- [3] Kumar, R., Singh, R.K., Singh, J., Tiwari, R.S. and Srivastava, O.N. (2012) Synthesis, Characterization and Optical Properties of Graphene Sheets-ZnO Multipod Nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, **526**, 129-134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.115>
- [4] Kumar, R., Singh, R.K., Singh, J., Tiwari, R.S. and Srivastava, O.N. (2012) Synthesis, Characterization and Optical Properties of Graphene Sheets-ZnO Multipod Nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, **526**, 129-134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.115>
- [5] 苏碧桃, 胡常林, 左显维, 雷自强. 纳米氧化锌的制备及其在太阳光下的光催化性能[J]. 无机化学学报, 2010, 26(1): 96-100.
- [6] Saravanan, L, Pandurangan, A. and Jayavel, R. (2012) Synthesis and Luminescence Enhancement of Cerium Doped CdS Nanoparticles. *Materials Letters*, **66**, 343-345. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.09.006>
- [7] 房婷婷, 沙鸥. Fe<sup>2+</sup>-邻菲罗啉分光光度法测定针剂中头孢他啶[J]. 光谱实验室, 2010, 27(2): 630-633.