

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.07.016

活性炭纤维阴极增强E-PS/PM体系去除水中CBZ

张轩^{1,2}, 骆成杰³, 张晨⁴, 赵纯^{2,5}, 刘臻^{2,5}

(1. 成都市兴蓉环境股份有限公司, 四川 成都 610011; 2. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 3. 中国城市建设研究院有限公司 西南分院, 四川 成都 610011; 4. 中铁二十一局集团有限公司, 甘肃 兰州 610094; 5. 重庆大学 低碳绿色建筑国际联合研究中心, 重庆 400045)

摘要: 探究了电-活性炭纤维-过硫酸盐体系(E-PS-ACF)及电-活性炭纤维-高锰酸盐体系(E-PM-ACF)对水体中卡马西平(CBZ)的降解效果,基于拉曼光谱仪、FTIR及XPS分析了反应前后活性炭纤维(ACF)的理化特性。结果表明,施加阴极电场使PS-ACF及PM-ACF体系降解CBZ的效果显著增强,E-PS-ACF体系引入Fe³⁺后降解能力提升,但均是将CBZ分解为小分子有机物,进一步处理效果不佳。与E-PS-ACF相比,E-PM-ACF体系对CBZ的降解效果更优,反应过程中CBZ先被降解成溶于水的小分子有机物,5 min后小分子有机物被进一步去除。不对PS及PM体系施加阴极电场时ACF参与反应,其表面被严重破坏;而在阴极电场条件下反应效果显著提高,ACF阴极特性稳定。E-PM-ACF体系降解CBZ效果较好的主要原因是Mn(VII)在阴极获得电子,产生的Mn(III)、Mn(IV)可快速、高效地去除水体中的CBZ。

关键词: 活性炭纤维阴极; 高级氧化; 过硫酸盐; 卡马西平; 光谱学分析

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)07-0103-06

E-PS/PM System for Carbamazepine Removal from Water Enhanced by Activated Carbon Fiber Cathode

ZHANG Xuan^{1,2}, LUO Cheng-jie³, ZHANG Chen⁴, ZHAO Chun^{2,5}, LIU Zhen^{2,5}

(1. Chengdu Xingrong Environment Co. Ltd., Chengdu 610011, China; 2. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 3. Xinan Branch, China Urban Construction Design & Research Institute Co. Ltd., Chengdu 610011, China; 4. China Railway 21 Bureau Group Co. Ltd., Lanzhou 610094, China; 5. National Centre for International Research of Low-carbon and Green Buildings, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: Performances of electrolysis-persulfate-activated carbon fiber (E-PS-ACF) and electrolysis-permanganate-activated carbon fiber (E-PM-ACF) systems for degradation of carbamazepine (CBZ) in water were investigated, and the physicochemical properties of ACF before and after reaction were analyzed by Raman spectrometer, FTIR and XPS. The degradation of CBZ in PS-ACF and PM-ACF systems was significantly enhanced by applying cathode electric field. The degradation capacity of

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51308563); 中央高校基本科研业务专项(2019CDXYCH0027)

通信作者: 刘臻 E-mail: 245771426@qq.com

E-PS-ACF system was improved after the introduction of Fe^{3+} . However, CBZ was decomposed into small molecular organic matters, and the performance of further treatment was not good. Compared with E-PS-ACF, E-PM-ACF system had a better CBZ degradation performance. Small molecular organics dissolved in water were first formed during the reaction. And the small molecular organics in water were completely removed within 5 min. When there was no applied cathodic electric field in the PS and PM systems, ACF participated in the reaction and its surface damage was serious. On the contrary, the reaction was significantly improved when a cathodic electric field was applied, and the ACF cathode remained stable. The main reason for better degradation performance of E-PM-ACF system was that Mn(VII) accepted electrons at the cathode, and the generated Mn(III) and Mn(IV) removed CBZ from water rapidly and efficiently.

Key words: activated carbon fiber cathode; advanced oxidation process; persulfate; carbamazepine(CBZ); spectroscopic analysis

随着科学技术的进步和人民生活水平的提高,水体污染问题越来越严峻,以有机药物为代表的难降解有机物在水体中被频繁检出。常规水处理工艺几乎均不能有效去除该类有机物,而高级氧化技术(AOPs)因去除效果好而得到科研人员的广泛关注^[1-3]。AOPs氧化有机物主要通过产生氧化性极强的自由基,然而无论是过硫酸盐还是高锰酸盐,均需要通过一定的激发作用才能够提高自由基或者 Mn(III) 的产生效率^[4-6]。通电作用在上述物质激发过程中有较大优势,因此电-高级氧化技术受到重视。电化学中常用的电极包括惰性金属电极、碳电极及活性炭纤维(ACF)电极等,ACF电极自身能够活化上述物质产生自由基,其特殊官能团对自由基的产生也有正向作用,同时ACF较好的吸附作用能使整个反应体系的性能更佳,这都得益于ACF电极特殊的理化性质^[7]。基于此,笔者评估了不同反应体系对卡马西平(CBZ)的降解效果,分析了ACF阴极在该体系中的作用及反应前后的变化。

1 材料与方 法

试验试剂:CBZ(AR)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (AR)及 KMnO_4 (GR)、盐酸羟胺、硫酸铁及硫酸钠。pH值采用NaOH及 H_2SO_4 调节,ACF为反应电极,钛镀铂为ACF支撑电极。

试验仪器:上海雷磁pH计、直流稳压电源、磁力搅拌器、鼓风干燥箱、超纯水机、紫外可见分光光度计、拉曼光谱仪、FTIR、XPS、ACF电极。

将反应器置于恒温水浴系统中,将磁力搅拌器调至800 r/min,加入500 mL反应液,反应开始前调

节至所需pH值,加入 Na_2SO_4 电解质,打开电源,加入氧化物开始反应,在不同时间点取样后加入盐酸羟胺,用UV-vis对所取样品进行全扫描分析,反应装置如图1。反应后的ACF阴极放入鼓风干燥箱干燥,干燥后的ACF通过光谱学手段进行分析。CBZ浓度用紫外可见分光光度计进行测定,CBZ特征峰的波长为286 nm。

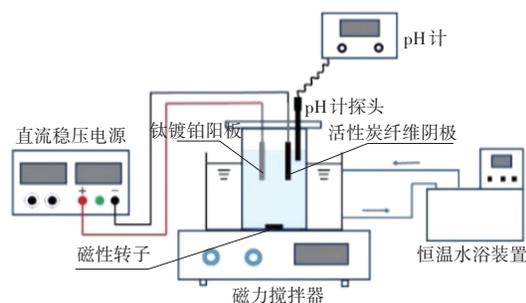


图1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

2 结果与讨论

2.1 AOPs降解CBZ效果分析

试验研究了电-活性炭纤维-过硫酸盐体系(E-PS-ACF)、电-活性炭纤维-三价铁-过硫酸盐体系(E-Fe-PS-ACF)及电-活性炭纤维-高锰酸盐体系(E-PM-ACF)对CBZ的降解情况。

2.1.1 E-PS-ACF降解CBZ的效果

图2为PS-ACF与E-PS-ACF降解CBZ的效果。从图2(a)可知,尽管反应时间有所增加,但CBZ浓度变化缓慢,除CBZ的特征峰外, λ 为200~450 nm波段没有出现明显的特征峰,说明PS-ACF对CBZ

的降解效果不佳,没有产生能够进入水体的副产物;从图2(b)可知,随着时间的增加,CBZ峰值迅速降低,20 min后CBZ几乎完全降解, λ 为325~375 nm波段的吸光度反而略有增加,该波段为不饱和酮及偶氮类等特征峰^[8],说明E-PS-ACF体系能够有效降解CBZ,降解过程中产生了多种小分子物质。

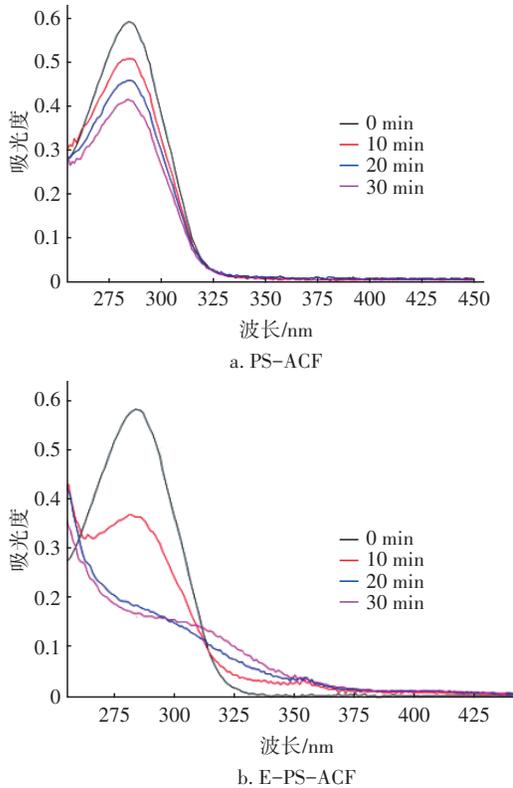


图2 PS-ACF与E-PS-ACF降解CBZ的效果

Fig.2 Degradation effect of CBZ by PS-ACF and E-PS-ACF

E-PS-ACF体系能够降解CBZ,但降解过程缓慢,同时产生了较复杂的副产物,为增强其氧化性,用金属离子强化产生硫酸根自由基,即采用 Fe^{3+} 增强E-PS-ACF体系降解CBZ。图3为E-Fe-PS与E-Fe-PS-ACF降解CBZ的效果。从图3(a)可以看出,随着反应时间的增加,E-Fe-PS体系对CBZ的降解十分缓慢,反应30 min后CBZ浓度几乎没有变化。从图3(b)可以看出,E-Fe-PS-ACF体系中,CBZ完全降解仍然需要至少20 min。与E-PS-ACF体系相同,图3(a)中 λ 为325~375 nm范围内没有较明显的特征峰,而图3(b)在该段范围内峰值波动较明显,直至10 min后基本稳定在一个水平,表明E-PS-ACF体系加入 Fe^{3+} 后,对CBZ的降解效果较好,但总体来看强化效果不明显。进一步说明硫酸根自由

基对CBZ的降解效果较好,但存在作用时间长、降解不彻底等缺点。

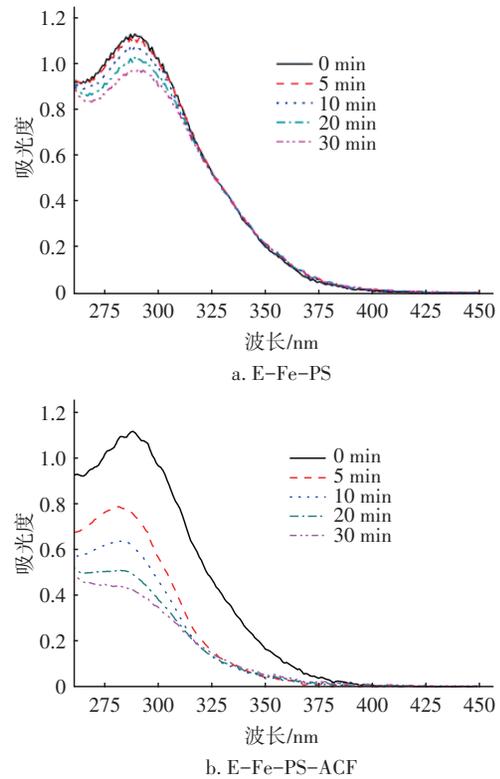


图3 E-Fe-PS与E-Fe-PS-ACF降解CBZ的效果

Fig.3 Degradation effect of CBZ by E-Fe-PS and E-Fe-PS-ACF

2.1.2 E-PM-ACF降解CBZ的效果

图4为PM-ACF与E-PM-ACF降解CBZ的效果。从图4(a)可知,20 min内,PM-ACF体系完成了CBZ的降解,但在 λ 为500~600 nm范围内产生了较多的特征峰。从图4(b)可知,5 min内,E-PM-ACF体系中的CBZ几乎被全部降解,此时 λ 为500~600 nm范围内也有较多的特征峰,但当反应进行到10 min,该范围内的中间污染物特征峰消失,说明该体系能够降解CBZ,同时不产生进入水体的副产物。

E-PS-ACF、E-Fe-PS-ACF及E-PM-ACF体系对CBZ均有较好的降解效果。不通电条件下,E-PS-ACF与E-Fe-PS-ACF体系没有产生进入水体的副产物,ACF的吸附作用占主导地位,而通电条件下有机物被分解为小分子物质,官能团被破坏,从而达到解毒或者脱色的作用,整个过程中产生的小分子物质不能被进一步降解。综合来看E-Fe-PS-ACF体系中过硫酸盐体系对有机物的降解作用较E-PS-ACF体系强。E-PM-ACF体系中,由于PM

的强氧化作用,在不通电的条件下,PM-ACF体系也能有效降解CBZ,但所需要时间较长,对生成的小分子物质基本没有去除作用。E-PM-ACF体系能够快速降解CBZ,同时生成的小分子物质随着反应的进行也逐渐减少。

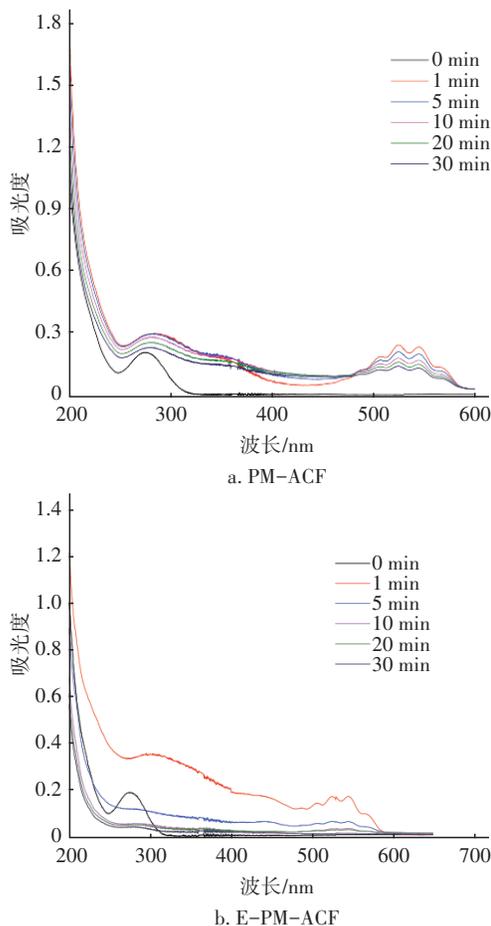


图4 PM-ACF与E-PM-ACF降解CBZ的效果
Fig.4 Degradation effect of CBZ by PM-ACF and E-PM-ACF

通过以上分析可以发现,CBZ经不同体系氧化后,生成物类型较为清楚,但不同氧化体系反应生成物的种类不同,E-PM-ACF体系降解CBZ的效果最佳。表1为不同体系降解CBZ后特征峰的位置。

表1 不同体系降解CBZ后特征峰位置

Tab.1 Characteristic peak positions after CBZ degradation in different systems

项 目	反应后特征峰/nm	生成的小分子物质种类
E-PS-ACF	325~375	不饱和酮、脂肪族偶氮等
E-Fe-PS-ACF	325~375	不饱和酮、脂肪族偶氮等
E-PM-ACF	500~600	芳香族化合物、脂肪酸、亚硝酸盐和硝酸盐离子等

2.2 光谱学分析

2.2.1 拉曼光谱

PS-ACF及E-Fe-PS-ACF体系降解CBZ过程中,除了CBZ的特征峰外无其他明显的特征峰,为证明在此过程中ACF的吸附作用占主导地位,对ACF进行拉曼光谱扫描。与上述试验方法相同,不更换ACF阴极条件下,PS-ACF体系反应50次(PS-ACF₅₀)和E-PS-ACF体系反应100次(E-PS-ACF₁₀₀)的ACF拉曼光谱如图5所示。

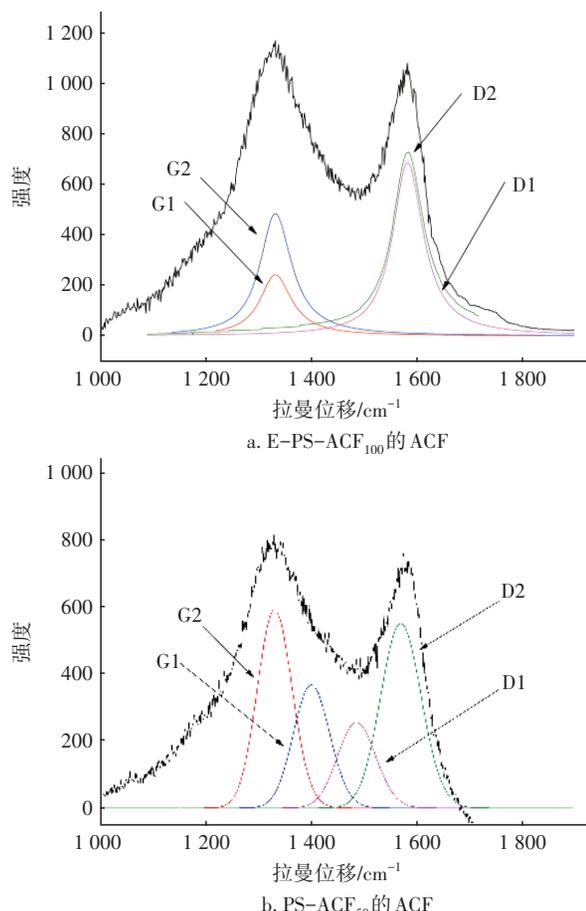


图5 E-PS-ACF₁₀₀和PS-ACF₅₀的ACF拉曼光谱
Fig.5 ACF Raman spectroscopy of E-PS-ACF₁₀₀ and PS-ACF₅₀

从图5可以看出,PS-ACF₅₀峰发生偏移,且 $I(D1)/I(G1)$ 、 $I(D2)/I(G2)$ 强度比明显降低。而E-PS-ACF₁₀₀的 $I(D)/I(G)$ 强度比虽较原始ACF有所下降,但与PS-ACF₅₀相比变化较小。该结果进一步表明,在不通电的条件下,阴极材料参与反应,致使ACF的碳架构被破坏,造成碳架构紊乱,E-PS-ACF₁₀₀体系中紊乱度较小,其结构没有被破坏,因此E-PS-ACF₁₀₀体系中的ACF基本不参与反应,其吸

附作用在反应过程中也不占主导地位,这才使得其在使用 100 次后仍然有较高的性能,这是由于存在的阴极电场有保护作用。

2.2.2 FTIR

进一步分析了 E-PM-ACF 降解 CBZ 过程中 ACF 的变化(反应 5 min),对 ACF、PM-ACF 和 E-PM-ACF 体系的 ACF 进行 FTIR 扫描,结果如图 6 所示。可以看出,与原始 ACF 相比,PM-ACF 和 E-PM-ACF 体系反应后 ACF 的变化主要在 1 100 和 610 cm^{-1} 附近,其中 1 100 cm^{-1} 处的吸收峰可能是因为酯基($\text{O}-\text{C}=\text{O}$)的转动和不对称振动;而 610 cm^{-1} 处的峰则可能是碳卤键($\text{C}-\text{X}$),两个反应体系 FTIR 的扫描结果略有差异,这可能是由于锰络合物的作用,不同金属络合物能够影响官能团的 FTIR 出峰位置^[9]。此外,PM-ACF 体系反应后的 ACF 在 1 429 cm^{-1} 处出现了较明显的峰,推测可能是单核芳香烃的骨架振动引起的作用,这也是 FTIR 图谱没有 N-H 峰的原因。800~1 000 cm^{-1} 范围内出现了多个较小的峰,这与紫外光谱中 1 min 处出现多种反应中间产物一致。

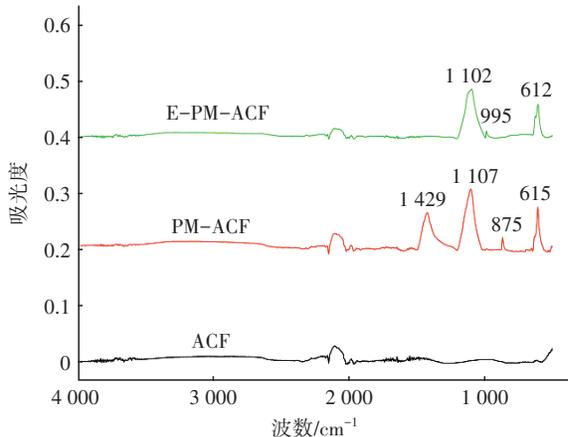


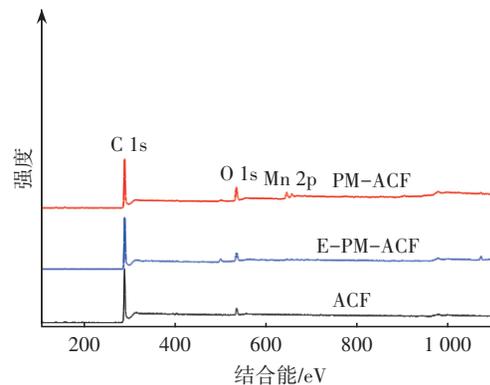
图 6 ACF 的 FTIR 图谱

Fig.6 FTIR spectroscopy of ACF

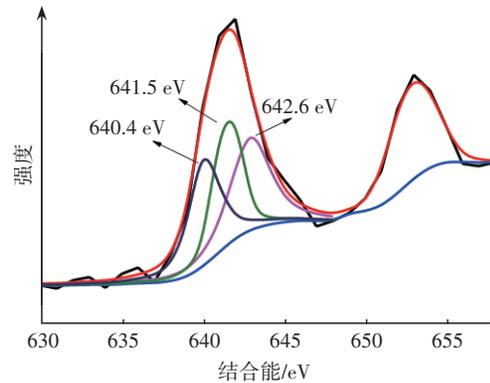
2.2.3 XPS

E-PM-ACF 体系对 CBZ 具有较好的氧化效果,其中引入了金属元素 Mn,为进一步研究该过程中 Mn 的变化过程,对反应前后的 ACF 进行 XPS 分析,结果如图 7 所示。从图 7(a)可以看出,C 和 O 的位置非常明显,而 PM-ACF 体系反应后的 ACF 在 600~700 eV 之间有较为明显的峰,这可能是由于 ACF 上吸附了 Mn 的结果,进行分峰拟合后得到图 7(b),对照 XPS 手册可知,结合能为 640.4、641.5 及 642.6

eV 的峰分别为 Mn(II)、Mn(III)和 Mn(IV),这充分说明了反应过程中 Mn 的存在形式是多样的。这可能是因为 PM-ACF 体系缓慢产生了中间价态锰,且被 ACF 吸附,因此反应后的 ACF 中可以检测出多种价态锰。E-PM-ACF 体系中不存在该情况的主要原因是,在阴极电场条件下,Mn(VII)被还原为中间价态锰的过程非常迅速,中间价态锰氧化有机物后形成低价态锰[如 Mn(II)]进入水体。



a. ACF、PM-ACF、E-PM-ACF



b. PM-ACF 窄谱

图 7 ACF 的 XPS 图谱

Fig.7 XPS spectroscopy of ACF

3 结论

① 对 PS-ACF 及 PM-ACF 体系施加阴极电场后降解 CBZ 的效果显著增强,并且 E-PM-ACF 体系对 CBZ 的降解效果优于过硫酸盐体系,E-PS-ACF 降解 CBZ 需 20 min,且最终生成多种小分子有机物,而 E-PM-ACF 仅需 5 min 即完成了 CBZ 的降解,且无小分子有机物生成。

② E-PS-ACF 体系主要将 CBZ 降解为小分子物质,而加入 Fe^{3+} 后氧化能力增强,小分子中间产物减少,但最终处理效果仍然不理想;若过硫酸盐体系中不施加阴极电场,则活性炭纤维参与反应,理

化特性变化较大,反应过程以吸附为主;施加阴极电场后,ACF表面特性及官能团变化较小,可长时间使用。

③ 向高锰酸盐体系中施加电场后,对CBZ的降解效果最好,且ACF阴极变化不大,这是因为施加阴极电场对ACF具有保护作用;施加阴极电场能够激发Mn(VII)产生多种中间价态的锰[Mn(II)、Mn(III)和Mn(IV)],中间价态的锰能够快速氧化CBZ,同时MnO₂能够使污染物沉降,从而达到去除污染物的目的。

参考文献:

- [1] ZHANG X K, ZHOU Y, ZHAO C, *et al.* Electric field induced activated carbon fiber (ACF) cathode transition from an initiator/a promoter into an electrocatalyst in ozonation process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 129-133.
- [2] YAO W K, WANG X F, YANG H W, *et al.* Removal of pharmaceuticals from secondary effluents by an electro-peroxone process [J]. *Water Research*, 2016, 88: 826-835.
- [3] MAHMOODLU M G, HASSANIZADEH S M, HARTOG N. Evaluation of the kinetic oxidation of aqueous volatile organic compounds by permanganate [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 485/486: 755-763.
- [4] 高乃云, 胡栩豪, 邓靖. 紫外激活过硫酸盐降解水中卡马西平研究 [J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2013, 41(12): 117-122.
GAO naiyun, HU Xuhao, DENG Jing, *et al.* Study on UV-activated persulfate oxidation of carbamazepine in water [J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2013, 41(12): 117-122(in Chinese).
- [5] ZHANG J, SUN B, GUAN X H. Oxidative removal of bisphenol A by permanganate: kinetics, pathways and influences of co-existing chemicals [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 107: 48-53.
- [6] 张文兵, 肖贤明, 傅家谟. 过氧化氢高级氧化技术去除水中有机污染物 [J]. *中国给水排水*, 2002, 18(3): 89-92.
ZHANG Wenbing, XIAO Xianming, FU Jiamo. Removal of organic matters from water by hydrogen peroxide advanced oxidation technology [J]. *China Water & Wastewater*, 2002, 18(3): 89-92(in Chinese).
- [7] FALLOU H, CIMETIERE N, GIRAUDET S, *et al.* Adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon fiber cloths: modeling and extrapolation of adsorption isotherms at very low concentrations [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 166: 544-555.
- [8] 赵纯, 张现可, 孙志华, 等. 电化学/过硫酸盐耦合体系降解水中有机药物卡马西平 [J]. *土木建筑与环境工程*, 2016, 38(6): 148-153.
ZHAO Chun, ZHANG Xianke, SUN Zhihua, *et al.* Degradation of carbamazepine by coupling electrolysis with persulfate oxidation in aqueous solution [J]. *Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering*, 2016, 38(6): 148-153(in Chinese).
- [9] EL-MEGHARBEL S M, HAMZA R Z, REFAT M S. Synthesis, spectroscopic and thermal studies of Mg(II), Ca(II), Sr(II) and Ba(II) diclofenac sodium complexes as anti-inflammatory drug and their protective effects on renal functions impairment and oxidative stress [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 135: 915-928.

作者简介:张轩(1994—),女,陕西西安人,硕士研究生,工程师,主要研究方向为水处理高级氧化技术。

E-mail: xuanzi1121@126.com

收稿日期: 2019-06-10

修回日期: 2019-07-29

(编辑:任莹莹)