

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.14.008

碳基纳米材料吸附水中药物类污染物的研究进展

单丹娜

(浙江省环保集团生态环保研究院有限公司, 浙江 杭州 310030)

摘要: 药物是水中普遍存在的一类微量新污染物,它在一定浓度下可对环境、动物和人体造成危害。常规的污水处理工艺难以有效地将其去除,吸附技术被认为在去除该类污染物方面具有潜力,但吸附剂的再生是瓶颈问题,亟需开发高效的吸附剂并实现吸附剂的再生和污染物的降解。综述了水中药物污染现状、水中药物类污染物的去除技术以及典型碳基纳米材料对药物的吸附和再生,在此基础上,提出了目前研究的不足,并指出今后的发展方向应为研发高效的碳基纳米复合吸附材料,研究其吸附特性和机理,以及再生过程中能够氧化降解所吸附的药物,同时实现高效吸附和吸附剂重复使用。

关键词: 碳基纳米材料; 药物污染物; 高效吸附; 降解; 再生

中图分类号: TU99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)14-0042-09

Advances in Adsorption of Typical Pharmaceuticals on Carbonaceous Nano-materials in Water

SHAN Dan-na

(Zhejiang Province Environmental Protection Group Ecological and Environmental Protection
Research Institute Co. Ltd., Hangzhou 310030, China)

Abstract: Pharmaceuticals are emerging organic contaminants in water, posing potential harm to environment, animals and human beings at low concentration. In cases where conventional wastewater treatment technologies are difficult to remove them effectively, adsorption technology is considered to have potential in pharmaceuticals removal. However, regeneration of adsorbents is a bottleneck problem. There is an urgent to achieve the goals of developing efficient adsorbents, regenerating adsorbents and degrading pollutants. This paper reviews the current status of pharmaceuticals pollutant and their removal technologies in water, adsorption and regeneration of typical carbonaceous nano-materials. On this basis, it identifies shortcomings in current research and proposes future development directions. Specifically, the focus should be on the development of efficient carbonaceous composite adsorption nano-materials, understanding their adsorption characteristics and mechanisms, and exploring methods for oxidizing and degrading the adsorbed pharmaceuticals during the regeneration process. The ultimate goal is to achieve both efficient absorption and regeneration simultaneously.

Key words: carbonaceous nano-materials; pharmaceuticals; effective adsorption; degradation; regeneration

通信作者: 单丹娜 E-mail: danna_shan@163.com

近 20 年,药物作为水体中的一类新污染物,受到越来越多的关注,但相关的指令和法律框架尚未设置。针对水中药物类污染物的去除,目前已经研究了多种传统和先进的水处理工艺。值得注意的是,在过去几年中,纳米技术的修复应用受到了极大的关注,并逐渐成为研究的焦点。特别是碳基纳米材料如活性炭、生物炭、碳纳米管、石墨烯及氧化石墨烯等,在去除水中药物污染物领域得到了广泛研究。

1 水体中药物类污染现状

1.1 水体中药物类污染物的源和汇

在水体中常被检测出的药物可分为以下几类:①消炎药和止痛药(扑热息痛、阿司匹林、布洛芬和双氯芬酸等);②抗抑郁药(苯二氮革类等);③抗癫痫药(卡马西平等);④降血脂药(贝特类等);⑤ β -受体阻滞剂(阿替洛尔、普萘洛尔和美托洛尔等);⑥抗溃疡药和抗组胺药(雷尼替丁和法莫替丁等);⑦抗生素类药(四环素、大环内酯类、 β -内酰胺类、青霉素、氯霉素、喹诺酮类、磺胺类、氟喹诺酮类和咪唑类等);⑧其他药物(巴比妥盐类、安非他命类及麻醉剂等)。

药物进入环境的途径主要有:①通过垃圾进入;②通过人类或动物的排泄物进入;③制药厂和医院产生的含药物污染物的废水排放而进入。然而,由于药物的分子结构复杂且浓度低,传统的污水处理厂利用生物处理法不足以有效破坏这类有机化合物^[1],因此这类污染物最终被排放到外界水体,并在水环境中被检出。全球范围内地表水和地下水中高检出率药物浓度见表 1。

表 1 全球范围内地表水和地下水中高检出率药物浓度

Tab.1 Pharmaceutical concentrations with high detection rates in surface water and groundwater around the world $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

药物	含量	
	地表水	地下水
甲氧苄氨嘧啶	ND ~ 1 808	ND ~ 100
环丙沙星	6 ~ 576	ND ~ 443
磺胺甲噁唑	2 ~ 4 330	ND ~ 117
萘普生	ND ~ 555	ND ~ 263
布洛芬	ND ~ 468	ND ~ 395
双氯芬酸	ND ~ 794	ND ~ 477
卡马西平	5 ~ 735	ND ~ 420

注: ND 指低于检测线。

1.2 药物类污染物的毒性

在较低的环境浓度(ng/L)下,药物就可以引起特定生物体的反应,也可能引起非靶向生物体的反应。连续进入环境中的药物类污染物可能发生累积并对野生动物和人类造成不可逆的伤害,因此不能忽视药物污染物的慢性毒性及影响。不同种类的药物污染物对生物体的不利影响也不同。萘普生可能会增强片脚类动物体内蛋白质和脂质的氧化,并对 DNA 造成氧化损伤^[2]。抗生素如四环素类、喹诺酮类可通过配位作用与铜、锌、镉等重金属发生络合作用,形成各种络合形态的混合物,可能导致更强的协同毒性。咖啡因可能导致金鱼内分泌干扰,卡马西平可能导致虹鳟和金鱼的氧化应激反应。此外,这些有毒化学品的协同效应更令人担忧。

2 水中药物类污染物的去除技术

为了评估药物对人体的暴露水平和潜在风险,并设计更有效的处理系统,必须了解药物在不同系统中的处理机制。研究表明,传统的饮用水处理厂和污水处理厂不能有效去除药物类污染物,需要采用深度处理技术,如吸附技术、臭氧氧化技术、辐射技术、电化学氧化技术及膜过滤技术等。

Rivera-Utrilla 等^[2]总结了活性炭(ACs)吸附和高级氧化技术(臭氧氧化、UV 辐射、 γ 辐射和电化学氧化)对水中药物的去除效果。结果表明,经磷酸活化的 ACs 对药物的吸附量可达 345 mg/g , γ 辐射为 70% ~ 100%,臭氧高级氧化为 40% ~ 99%,UV 辐射为 20% ~ 100%。Feng 等^[3]总结了电化学氧化法去除消炎止痛药的研究进展,强调了基于电化学的高级氧化技术处理药物等微污染物的可能性。其中不可忽视的问题也很多,如高级氧化可能会产生毒性更高或持久性的氧化副产物,而且对于低浓度的污染物,依靠增加氧化剂的投加量或延长加电时间来达到矿化目的在经济上不可行。膜过滤法(纳滤和反渗透)虽然不需要添加药剂就可去除大部分污染物,但是存在设备运行费用高、前处理要求较高、膜截留能力随水中天然有机物的堵塞而降低,以及处理后浓缩液处置等问题。

吸附是一种有效去除水中有机化合物的技术,其优势在于初始投资成本低、反应器设计简单、操作简便和无有毒或药理活性的产品生成等。由于

ACs比表面积较高且更易获得,因此,它作为吸附剂在药物去除方面的研究较多。ACs的去除性能取决于吸附剂的物理化学性质(表面积、孔径分布、表面电荷、氧含量)以及吸附质的性质(分子大小、电荷和疏水性),其中疏水作用是ACs吸附体系中有有机物去除的主要机制。由于疏水作用,ACs可以有效去除大部分非极性有机化合物。因此,ACs吸附剂表面对疏水性药物具有很高的亲和力,而亲水性药物不易被吸附。由于ACs类似于树状的孔结构,较小的药物分子更易扩散到ACs的孔内,而较大的药物分子较难进入并吸附在其表面。另外,ACs按粒径大小可分为粉末ACs和颗粒ACs两大类,粉末ACs往往吸附量较高,但存在难分离的问题;颗粒ACs虽然易于分离,但不适合吸附大分子亲水性有机污染物。

当ACs吸附技术在水处理中应用时,除了吸附性能,另外一个需要考虑的重要问题是其再生性能。再生的主要目的是去除吸附的污染物,恢复吸附剂原有的吸附能力。除了完全去除吸附物外,再生过程不应该改变ACs的多孔结构,也不应造成严重的质量损失,保证ACs可以多次重复利用以提高再生处理的经济可行性。虽然目前已经有大量关于提高吸附剂再生性能这方面的研究,但所提出的方法一般不能完全恢复ACs的吸附能力,或者吸附能力是以严重的质量损失为代价获得的。因此,针对水中药物类污染物,不但亟需开发更有效的吸附剂,而且需要建立相应的再生方法(新方法或改进现有的传统再生方法)。

3 碳基纳米材料对水中药物的吸附

目前,许多纳米材料已被用于探索其在水处理方面的应用。其中,无机纳米材料主要用来吸附重金属等污染物,而碳基纳米材料对有机污染物的吸附效果显著。因此,碳基纳米材料是研究去除水中药物类污染物的首选。去除药物类污染物的碳基纳米材料包括超细ACs/生物炭(BC)[它们达到超细尺寸(微米到纳米)后,会有类似于碳基纳米材料的性质,因此将其纳入一并考虑]、碳纳米管(CNTs)、石墨烯和氧化石墨烯(GO)。

3.1 活性炭

ACs是目前在水处理中应用最广泛的吸附剂之一,具有成本低和适用性广等特点。ACs中的官能

团如羧基、羰基和酚羟基等在吸附过程中起主要作用,适当的热处理或化学处理可以改变ACs表面官能团的浓度和性质,以改善其对特定污染物的去除性能。

为了进一步提高ACs的吸附量,可以通过湿法球磨制备出超细的ACs和BC,增大其比表面积,使大分子污染物(如天然有机质)更容易进入内部微孔,从而达到快速吸附和高吸附量的目的。还有许多文献考察了制备ACs的前体物、孔径分布和SSA等多种因素对其吸附药物性能的影响。据报道,以废塑料为前体物制备的ACs具有足够的微孔,但对扑热息痛的去除率较低,而以生物质为前体物制备的ACs具有大量的微孔和介孔,而且亲水性更强,对扑热息痛的吸附速度更快,吸附量更高。ACs中的介孔起到传输的作用,保证污染物进入孔内。微孔内的活性位点起到吸附污染物的作用,因此,孔尺寸和污染物大小都会影响ACs的吸附量。Mestre等^[4]研究了吸附剂不同孔径分布对药物吸附的影响,结果表明,经化学活化的ACs具有发达的微孔结构,能够去除80%~100%的小分子药物,如布洛芬、扑热息痛、阿司匹林和氯贝酸,而具有介孔结构和更高微孔体积的ACs对大分子药物(如碘帕醇)则具有较好的去除效果。Bernardo等^[5]的研究表明,具有更大SSA的商业ACs对双氯芬酸的吸附量高于以马铃薯皮为前体物制备的ACs。Bhadra等^[6]发现,与未氧化的ACs相比,氧化后的ACs虽然比表面积较低,但是含有更多的酸性官能团,因此,对双氯芬酸钠的吸附量更高。

3.2 生物炭

BC是生物质热解后生成的碳材料,不同碳化程度的BC产物可作为燃料和吸附剂等,可以减少腐烂生物质的温室气体排放量,因此,生物炭具有明显的碳汇价值。由于BC具有来源广泛、价格低廉和制备简单等优点,因此被认为是一种有应用潜力的吸附剂。BC可以吸附有机物和一些无机金属离子,在水净化和土壤修复方面具有潜力。此外,BC也可以作为一种低成本的吸附剂,取代煤质和木质活性炭,果壳、橡木树皮、松树皮和玉米秸秆等都可以作为BC的碳化前体物。生物法(厌氧消化、水解和发酵)和加热法(燃烧、热解、液化和气化)均可用于生物质转化成燃料和副产品,其中热解法最为常用,即在没有空气的情况下,生物质被缓慢加热到

500 °C左右,气体停留时间为5~60 min。

由于BC的比表面积和孔容远远小于ACs,为了提高其吸附能力,一些研究对BC前体物的选择和活化条件进行了优化。Zhu等^[7]将水热法(300 °C)合成的BC在N₂保护下于300~700 °C范围内进行热活化,研究表明,活化后的BC其灰分含量、比表面积、孔体积和芳香性随活化温度的升高而升高,而其极性却随着活化温度的升高而降低。活化温度越高,BC对四环素(TC)的吸附量越大。有机物在BC上的吸附与BC的芳香度、极性指数和孔隙度密切相关。Liu等^[8]利用酸和碱活化后的BC吸附四环素,相对于酸活化的BC,碱活化的BC具有更大的比表面积和更高的吸附量(58.8 mg/g)。研究表明,比表面积和含氧官能团是影响TC吸附的重要因素,而溶液pH对吸附的影响不大。

3.3 碳纳米管

碳纳米管(CNTs)有单壁碳纳米管(SCNTs)、双壁碳纳米管(DCNTs)和多壁碳纳米管(MCNTs)三种形式,制备方法主要有电弧放电(EAD)、激光烧蚀(LAB)和化学气相沉积(CVD)三种。

与ACs和BC相比,CNTs具有明显不同的物理化学性质。CNTs不仅具有质量轻、 π - π 键丰富、比表面积大、热稳定性和化学稳定性强的特点,而且具有优良的力学和电学性能,因此CNTs在吸附去除水中药物类污染物方面具有应用潜力。CNTs的吸附性能取决于吸附位点、表面积、孔径分布、纯度和表面官能团等因素。然而,由于强烈的范德华力作用,CNTs在有机溶剂或水中易团聚成束,分散性较差。因此,需要对CNTs进行修饰以提高CNTs对药物类污染物的吸附性能。CNTs上的含氧官能团(如—OH、—C=O和—COOH)对其吸附容量具有一定影响,可以通过酸、臭氧和等离子体等氧化方法将这些官能团修饰在CNTs上,也可以通过热处理法将其去除。含氧官能团可以改变CNTs表面的润湿性,从而使CNTs更亲水,更适合吸附分子质量较低的极性化合物。

水中污染物在CNTs上的吸附不仅增加了CNTs的毒性,而且影响了污染物的迁移和归趋,因此很多学者开展了水中有机污染物在CNTs微观界面的吸附过程研究。据报道,CNTs对水中芳香族化合物和药物类污染物都有较强的吸附性,吸附机理也很复杂,多种作用力参与了吸附过程。这些基础研究

的目的是掌握CNTs如何影响有机污染物在水环境中的迁移和归趋,从而评价它们的环境风险。另一方面,近几年CNTs、改性CNTs和CNTs复合材料作为吸附剂去除水中的有机物开始得到应用。

经KOH活化后的SWNTs和MCNTs上具有贫电子和富电子的石墨化表面,三种抗生素(磺胺甲噁唑、四环素和泰乐菌素)可以通过 π - π 电子供体与电子受体(π - π EDA)相互作用吸附在其表面。四环素和泰乐菌素分子上质子化的氨基,可以促进其与CNTs上具有 π -电子的石墨化表面发生阳离子- π 键作用,从而呈现较高的吸附量。研究表明,卡马西平在MWNT-COOH上的吸附接近单层吸附。根据平面卡马西平的取向,单层覆盖量约181~195 mg/g。 π - π 堆积能很好地解释卡马西平在CNTs上的吸附机理,与一个或多个苯环的有机吸附质类似,卡马西平具有平面共轭 π 电子,可与碳纳米管表面的 π 电子轨道重叠。卡马西平上的N原子和杂环N是sp²的构型,它们的孤对电子与吸电子的羰基结合,因此,卡马西平上的酰胺基团具有吸电子能力,其苯环结构也可作为 π 电子受体^[9]。

3.4 石墨烯和氧化石墨烯

最近的研究发现,氧化石墨烯(GO)也是优异的环境吸附材料,它不仅能吸附去除水中的无机污染物,而且对含苯环的有机物也有较好的吸附去除效果。同时,由于GO本身具有丰富的含氧官能团的特殊结构,对其改性可提高其吸附量。Zhao等^[10]通过对钛酸丁酯和GO的剧烈搅拌,将无定形TiO₂沉积到GO上制备TiO₂-石墨烯复合材料,该材料对TC的吸附在48 h内达到平衡,吸附量高达1 805 mg/g。Wang等^[11]研究了GO对药物的共吸附性能,包括GO对磺胺甲噁唑和卡马西平的吸附和解吸效果。研究发现,卡马西平与吸附剂发生了强烈的 π - π EDA相互作用,有助于卡马西平的去除,且两种污染物存在互补吸附效果。Chen等^[12]采用Hummers法制备了厚度为0.8~1.2 nm的GO,并将其用于水中环丙沙星的去除。研究表明,GO对环丙沙星的最大吸附量为379 mg/g,环丙沙星在GO上的吸附效果主要受静电作用的影响。此外,实验结果还表明,溶液pH对GO的吸附能力有很大的影响,NaCl和CaCl₂对环丙沙星的吸附效果也有较强的影响,这可能是GO在溶液中的团聚所致。Ma等^[13]用维生素C作还原剂制备了亲水性小块三维石墨烯水凝

胶,研究发现,小块三维石墨烯水凝胶内部含有更多的水分子,对环丙沙星的吸附速度和吸附量均高于大块三维石墨烯水凝胶,最大吸附量达到236 mg/g。

4 碳基纳米吸附材料的再生

吸附在碳材料表面的污染物逐渐累积会导致材料的吸附量逐渐减少,直至完全失去吸附能力。再生的主要目的是去除吸附剂上的污染物,恢复吸附剂原有的吸附能力。除了完全去除吸附物外,再生过程不应改变吸附剂的结构,也不应对吸附剂造成严重的质量损失。常用的再生方法有溶剂洗脱、高温碳化、热氧化和高级氧化(AOPs)等。

4.1 溶剂洗脱再生

溶剂洗脱法具有无质量损失、不会破坏多孔结构而且吸附质回收容易等优点,但是也存在以下缺点:①使用有机溶剂增加了再生成本;②洗脱液富含污染物,毒性通常较高;③再生液后续难以处置。因此,溶剂再生并不是一种环境友好的方法。

有机溶剂再生的基本步骤是从碳吸附材料表面萃取吸附质,从根本上讲,是溶剂分子从吸附剂表面置换吸附质分子。再生过程中,溶剂分子可能会残留在吸附剂表面,再生效果直接取决于各溶剂、吸附剂和吸附质之间的相互作用。甲醇、乙醇和丙酮是最常使用的洗脱溶剂,因为它们能有效地萃取大部分常见的有机吸附质。一旦选择了溶剂,还需要考虑其在水中的稀释程度(可节约成本,但存在一定的争议)。有研究表明,当有机溶剂稀释20%~60%时,对污染物的再生率最高。但其他研究发现,水和含有极性羟基(乙醇、甲醇)的有机溶剂之间存在强烈的相互作用,阻碍了洗脱液在吸附剂表面上的吸附,从而降低了其再生效率。目前,大多数研究没有考虑这一方面,因此研究中以纯溶剂进行再生为主。温度对溶剂洗脱再生效果也有影响,在较高的温度下,脱附速率更快,所以再生效率更高,但较低的温度又会降低溶解度或阻碍洗脱的吸热反应发生。虽然稀释条件和温度的影响存在争议,但溶剂流速对固定床萃取的影响是确定的。选择足够低的流速,可以保证洗脱过程中的每个步骤(特别是溶剂和污染物的扩散)充分进行。尽管溶剂再生法存在不足,但它仍是一种较有效的方法,对苯酚的再生率高达80%~90%。另外,该方

法可以达到快速再生的目的,通常只需要1~2 h的再生时间。

4.2 高温碳化再生

高温碳化由惰性气体循环吹扫吸附饱和后的吸附剂进行再生,加热温度逐步达到800~1 000℃。当加热至500~520℃时,再生过程中吸附剂可分解一些含氧表面基团。由于吸附剂再生过程中气化会形成气体,因此,吸附剂的质量损失约为2.5%~5.9%,同时,比表面积和微孔体积可减少10%左右。

在加热过程中,脱附发生在不同阶段,因此需要分析每个阶段的产物。吸附的污染物发生分解,会产生一些挥发性的碎片,随后这些碎片解吸,在吸附剂表面产生烧灼后的碳聚合物,碳聚合物的沉积则会导致残渣的形成。大多数吸附质经过上述处理后会在吸附剂表面产生残渣,影响吸附剂的活性。因此,再生后有必要对残渣进行分析。烧灼后残留物的量取决于吸附剂和吸附物的种类。吸附-再生循环过程中,随着碳化炭渣的逐渐累积,吸附剂的孔不断被破坏或被堵塞,导致比表面积和微孔体积下降。因此,吸附量和再生率不断下降。吸附剂与吸附质的相互作用直接影响ACs的吸附去除效果,再生5次后的ACs对水杨酸和苯酚的去除率分别为59%和17%,再生3次和6次后的ACs对对硝基苯酚的去除率分别为20%和0。总之,这些污染的吸附剂不能通过热惰性气体完全再生,还需进一步处理。

4.3 热氧化再生

热氧化再生利用热空气循环破坏吸附的污染物以恢复其吸附能力。首先, O_2 在氧化吸附质之前必须先化学吸附在其表面,而高温可能使这个放热过程变得困难,在这种情况下,控制步骤是再生吸附速率而不是化学反应速率。一旦 O_2 被吸附,就会氧化残余的污染物,并且产生的气体会发生脱附现象。但是, O_2 不仅能与污染物分子发生反应,而且能与碳材料上的活性位点发生反应。如果吸附质只保留在吸附剂内部的微孔,吸附在吸附剂外区域的 O_2 则可能会将多个活性位点气化,对吸附剂的多孔结构和质量造成相当大的损害。当污染物均匀分布时,这种破坏是最小的。

由于 O_2 具有较强的氧化性,因此需要考虑吸附质被氧化而吸附剂不被破坏的条件。选择难以被氧化的碳材料作为吸附剂以减少再生降解的破坏

尤为重要。除了选择合适的吸附剂外,建立合适的再生温度和时间等条件允许污染物被氧化,但不能气化吸附剂活性部位也非常有必要。若去除难以被氧化的有机污染物,需要采用较高的氧化温度(超过500℃),那么对于吸附剂的破坏就难以避免。如果吸附质在300℃以下就可以被去除,那么造成的质量损失通常可以忽略不计。一般来说,该方法可以达到至少90%的再生率。一部分是因为这是一种可以高效降解污染物并还原吸附剂吸附能力的方法。此外,在某些情况下,吸附剂部分结构被气化后可以增加吸附剂的比表面积和微孔体积,进而提高其吸附能力。然而,如果需要更高的温度,这些损失可能会导致相反的效果^[14]。热氧化后的吸附剂表面会发生化学变化,这种变化也会影响再生率。O₂会氧化吸附剂,导致碳材料表面产生含氧官能团,使得后续对有机污染物的吸附造成影响。

4.4 AOPs再生

常规的物理化学处理方法对于吸附难降解污染物的吸附剂再生并重复利用的效果并不理想,而AOPs对许多有机和无机化合物的氧化非常有效。AOPs再生包括臭氧氧化、芬顿氧化再生等,这些技术都是基于自由基,尤其是羟基自由基($\cdot\text{OH}$),其氧化电位高达2.8 eV,可以成功地攻击几乎所有有机分子,反应速率常数为 $10^6\sim 10^9\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 。依赖这些自由基的再生系统,AOPs具有很强的通用性。

4.4.1 臭氧氧化再生

臭氧氧化再生(气相)是一种类似于热氧化再生的方法,它们之间的主要区别是再生剂不同,臭氧氧化再生使用O₂/O₃的混合气体作为再生剂。选择空气作为再生剂更便宜,需要的再生系统比使用O₃更简便,但是臭氧氧化再生的优点是O₃在常温下就能够去除残留的污染物。由于O₃具有较高的氧化性,所以不需要加热,进而降低能耗。尽管存在这些差异,这两种方法所需要的再生时间类似,即通常小于2 h。再生途径是氧化性气体化学吸附在碳材料表面并与吸附质反应,降解产物发生脱附。污染物以两种不同的方式被降解^[15]:通过臭氧分子直接氧化,或是催化剂催化活化O₃分子,进而产生具有高活性的羟基自由基和氧自由基氧化污染物。臭氧无法充分去除吸附质,对吸附活性位点会造成局部破坏,产生的氧化产物也会堵塞部分孔,造成吸附剂的吸附能力降低。低剂量的O₃不能有效地

破坏污染物,但过量使用O₃会造成碳材料的部分损坏和含氧官能团的产生,可能会阻碍后续的吸附等。

在污水处理过程中,液相臭氧氧化与气相中类似,利用臭氧的强氧化性(氧化还原电位为2.07 eV)氧化降解有机物。通常认为臭氧通过两种途径与有机物反应:一是利用自身的氧化能力,直接氧化污水中的有机物,O₃在水中很不稳定,其分子半衰期依赖于水中pH、水温及有机物和无机物浓度,从几秒到几分钟的时间不等;二是在碱性条件下,O₃可在水中分解成氧化能力仅次于氟的活性物质 $\cdot\text{OH}$,其与有机物的反应速率比臭氧高出7个数量级以上。

4.4.2 芬顿氧化和类芬顿氧化再生

芬顿(Fenton)氧化再生是氧化再生研究最多的方法之一。Fenton氧化法是通过Fenton试剂(Fe²⁺和H₂O₂)的反应产生氧化性很强的 $\cdot\text{OH}$,并利用 $\cdot\text{OH}$ 高氧化电极电位的特点,氧化分解水中难降解污染物。在Fenton体系中,主要的作用机理包括氧化、中和、絮凝和沉淀四个方面,而有机污染物是通过氧化和絮凝两个方面去除的,pH、Fe²⁺和H₂O₂投加量等因素都会影响Fenton反应的处理效果。

Fenton氧化再生的优点是:①无需外加能量,常温就可进行;②成本低;③反应时间短;④无传质限制。Fenton氧化再生的缺点是:①Fe²⁺再生速率慢,需不断外加;②含铁污泥处理成本高;③可能会造成二次污染;④适用pH范围窄,需提供较强酸性环境;⑤氧化中间产物及磷酸根等阴离子可能会使Fe²⁺失活。利用Fenton氧化法再生吸附剂的技术已有研究,主要是将含有过氧化氢和亚铁离子的溶液的加入(批处理)或通过(流动床)饱和床进行吸附剂再生。该方法有可能导致再生后的吸附剂的吸附能力下降,原因如下:①吸附材料本身可能会在这种强氧化条件下被破坏;②不能完全氧化降解吸附的污染物,使有效的吸附位点减少;③一些氧化产物可能堵塞吸附的孔隙,从而阻碍污染物进入。

类芬顿(类Fenton)氧化再生是在吸附污染物之前在碳基吸附材料上负载含铁催化剂。在这种情况下,再生只需要直接添加或通过其他方式(电化学等)产生H₂O₂溶液。类Fenton氧化可以有效降解布洛芬、磺胺甲噁唑和其他药物类污染物。 $\cdot\text{OH}$ 既可以氧化吸附在外表面的污染物,也可以氧化孔内部的污染物。该氧化再生方法除了具有传统Fenton

氧化再生的优点外,还能避免铁泥的产生,无需外加亚铁离子或亚铁盐,但是该技术的难点是:①负载含铁催化剂的有效性,即种类、颗粒大小、分布和数量等对催化氧化降解的影响;②制备复合吸附剂的成本。近年来在类 Fenton 反应中,研究较多的是铁的氧化物和氢氧化物等非均相催化剂如赤铁矿、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\beta\text{-FeOOH}$,但是这些体系没有显示出良好的催化活性,可能是由于 Fe^{3+} 与 H_2O_2 不能高效反应产生 $\cdot\text{OH}$ 。但 Fe_3O_4 (磁铁矿的主要成分)在非均相的类 Fenton 系统中具有高效的催化性,这是由于 Fe_3O_4 中 Fe^{2+} 发挥了重要的作用。此外,磁铁矿结构中的八面体可以很容易地同时容纳 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,使得铁发生可逆氧化并减少流失,同时保持其结构稳定。所以 Fe_3O_4 可以作为非均相催化剂在氧化过程中保持稳定且无严重的质量损失。同时,由于 Fe_3O_4 的磁性,负载 Fe_3O_4 后的吸附剂可以在外部磁场的作用下很容易地从反应介质中分离出来。除了上述方法外,还有许多类 Fenton 技术,如光-Fenton 法、电-Fenton 法、超声-Fenton 法、微波-Fenton 法等。

4.5 电化学再生

电化学再生是将吸附后的吸附材料,利用电化学的手段将污染物进行脱附或氧化降解,恢复吸附材料的吸附能力。该再生方法包括阴极脱附再生和阳极氧化再生,阴极脱附再生过程如下:首先,阴极极化促使吸附物从带负电的碳质表面解吸,产生的氢氧根导致 pH 升高,促进阴极表面基团和污染物的转化;其次,脱附的污染物移向阳极,被阳极产生的氧气或一些具有氧化性的物质氧化降解。阳极氧化再生过程中,污染物几乎不发生解吸,保留的污染物直接在阳极上发生氧化,但在较强的氧化条件下,氧化过程中的电极可能被氧化并形成聚合物。

电化学法在氧化降解有机物方面得到了广泛的研究,但吸附剂的电化学再生却缺乏研究。GAO 等^[16]和 Fan 等^[17]等采用同时吸附-降解再生的方法,即利用电化学的方法加电促进吸附和降解,有效去除了苯酚、染料、氯化物和碘化物等污染物。将导电的碳基纳米材料制备成膜电极,通过含有污染物的污水时,污染物可有效地被膜电极截留,带苯环的有机污染物还可以通过疏水和 $\pi\text{-}\pi$ 作用等吸附在膜上,同时,碳基纳米材料又可以作为阳极进行氧化降解,进而降解截留吸附在阳极上的污染物,

达到同时吸附-降解再生的目的。

4.6 吸附药物后碳基纳米材料的再生

表2总结了针对吸附药物后的碳基纳米材料的再生情况。

表2 吸附药物后碳基纳米材料的再生

Tab.2 Regeneration of nano carbonaceous nano-materials after pharmaceutical adsorption

再生方法	吸附剂	药物	再生条件	再生率/%
溶剂洗脱	松木 BC	布洛芬	甲醇洗涤 2 次	88
		水杨酸		93
	CNTs	氧四环素	CaCl_2 :0.01 mol/L, 188 h	12 ~ 20
		卡马西平		48 ~ 64
	CNTs	扑热息痛	NaCl :0.1 mol/L, pH:7	95 ~ 100
		布洛芬		
		三氯生		
	CNTs	扑热息痛	50% 甲醇	50 ~ 95
		布洛芬		
		三氯生		
	GO	磺胺甲噁唑	CaCl_2 :0.01 mol/L, 168 h	20 ~ 66
		卡马西平		10 ~ 55
	GO	卡马西平	NaCl :20 mmol/L, NaHCO_3 :1 mmol/L, 160 min 甲醇, 160 min	5 ~ 26 95
	$\text{TiO}_2\text{-GS}^a$	四环素	pH = 3, 冷水洗涤 2 次	90
高温碳化	商业 ACs	水杨酸	850 °C, N_2 :10 mL/min	54 ~ 100
热氧化再生	CNTs	扑热息痛	380 °C, 空气, 2 h	~100
		布洛芬		93
		三氯生		77
	CNTs/ Al_2O_3	卡马西平 双氯芬酸钠	400 °C, 空气, 2 h	~90 ~100
O_3 催化氧化	活化 ACs	阿莫西林	1.4 mgO_3/min , 3 h	100
溶剂+超声	CNTs	扑热息痛	NaCl :0.1 mol/L, 40 kHz, 60 min	96
		布洛芬		95
		三氯生		95
微波+热氧化	粉末 ACs	水杨酸	2 450 MHz, 850 °C, CO_2 , 10 mL/min	99
溶剂+臭氧	GO/nZVI ^b	恩诺沙星	NaOH :0.05 mol/L, O_3 : 10 mL/min, 2 h	~95
电+臭氧	CNTs- PTFE ^c	双氯芬酸钠	电流: 100 mA, O_3 : 27 mg/L, 1 h	~100

注: ^a指 TiO_2 -石墨烯海绵; ^b指负载纳米零价铁的 GO; ^c指 CNTs-聚四氟乙烯。

第一大类再生过程中未将药物降解,如溶剂洗脱再生将药物从吸附剂上转移到有机溶剂中,吸附位点得以释放,可以用于下一轮的吸附,从研究结果可以看出,溶剂再生更适合孔少或无孔的 BC、

CNTs和GO等材料,而且有机溶剂比其他无机溶液的再生时间短且效果好^[10-11,18],但是这类再生方法并未有效降这些药物,存在后续废液处理的问题;第二大类再生过程中药物被降解,如高温碳化、热氧化、AOPs及其复合再生,将药物碳化或氧化以恢复吸附剂的吸附能力,高温碳化再生ACs是工业上常用的再生方法,但该方法能耗大且会对ACs结构造成破坏。许多研究利用CNTs的热稳定性,采用热氧化($\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$)在空气中加热2 h就可以将其再生^[18]。对于难降解的污染物,通常采用AOPs及其复合再生,该方法的适用范围更广,再生效果好,但尚不成熟^[15,18-20]。

5 目前研究的不足

① 未解决碳基纳米材料的分离问题。在实际水处理中,粉末状的吸附剂在水中容易和悬浮物混杂,难以分离。由于粉末状的材料不方便使用,需被固定在滤膜等基体材料表面,或者考虑制备颗粒化吸附材料,但这会造成可用的比表面积降低,目前该方面问题的研究不足,不能同时满足分离和高效吸附的要求。

② 缺乏基于碳基纳米材料的高效吸附剂。由于碳基纳米材料具有高表面能,作为吸附剂时普遍存在水中易团聚的问题,以致暴露的有效比表面积大大降低,导致其对污染物的吸附量不高。目前没有能够完全解决该方法的问题,因此,解决碳基纳米吸附剂的团聚问题,是开发高效碳基纳米吸附剂的关键。

③ 对新污染物的关注较少。已有的研究主要是利用碳基纳米材料吸附各种重金属和染料等传统污染物,对于新污染物的吸附去除关注较少。目前,对这类污染物的去除和机理研究不足。

④ 缺少同时满足吸附和再生要求的研究。目前,该领域的研究主要集中于吸附材料的吸附容量,以及对吸附机理的探索。考虑到吸附剂的重复利用,吸附饱和后的吸附剂再生成为吸附领域的瓶颈问题。常规的溶剂洗脱再生会产生高浓度的废液,需要后续处理;用于活性炭的高温碳化再生法能耗高、材料损失大、再生条件苛刻,难以推广应用。热氧化和AOPs尽管能降解吸附在吸附剂上的污染物,但对材料的本身稳定性要求较高,吸附材料结构常常被破坏,从而导致吸附剂的吸附性能降

低。电化学再生难以处理大体量的污水,对于难降解的有机污染物难以达到有效降解。另外,目前缺乏对吸附药物后材料的再生研究。因此,同时实现吸附剂的再生和污染物的降解是吸附领域的技术难点。利用碳基纳米材料的化学稳定性,采用适宜的方法,可以在再生过程中降解吸附的污染物,实现吸附剂的再生。

6 结语

鉴于目前药物类污染物的污染情况,今后应以地表水和污水中的典型药物为研究对象,研制基于碳基纳米材料的易分离、防止团聚的高吸附量吸附材料,充分发挥碳基纳米材料的高比表面积的优点,并研究其吸附水中典型药物污染物的特性和机理。更重要的是在污染物降解和吸附剂再生过程中,采用高效的再生方法,如低温加热氧化、催化氧化、电化学氧化等方法,同时实现吸附剂的再生和污染物的降解,解决吸附技术只能使污染物发生相转移而不能降解的问题。具体来讲,可以从以下几个方面开展进一步研究:①研制开发针对水中微量药物类污染物的稳定性强且高效的吸附材料,同时实现连续吸附富集和短时间原位降解药物。②研发具有选择性和催化性的碳基纳米材料,达到对特定药物选择性吸附和降解再生的双重目的。③结合实际污水性质及干扰因素,研发高效吸附和催化氧化降解药物的吸附材料并研究其适用范围。在此基础上,拓展碳基纳米材料在环境领域的应用,制备可重复使用的多功能复合材料,以吸附降解水中的微量药物,为给水和污水处理去除这类微量新污染物提供理论和技术支持。

参考文献:

- [1] JAVDAN B, LOPEZ J G, CHANKHAMJON P, *et al.* Personalized mapping of drug metabolism by the human gut microbiome [J]. *Cell*, 2020, 181(7): 1661-1679.
- [2] RIVERA-UTRILLA J, SANCHEZ-POLO M, FERRO-GARCIA M Á, *et al.* Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. a review [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(7): 1268-1287.
- [3] FENG L, VAN HULLEBUSCH E D, RODRIGO M A, *et al.* Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. a review

- [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228: 944–964.
- [4] MESTRE A S, PIRES R A, AROSO I, *et al.* Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 253: 408–417.
- [5] BERNARDO M, RODRIGUES S, LAPA N, *et al.* High efficacy on diclofenac removal by activated carbon produced from potato peel waste [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2016, 13(8): 1989–2000.
- [6] BHADRA B N, SEO P W, JHUNG S H. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 301: 27–34.
- [7] ZHU X D, LIU Y C, ZHOU C, *et al.* A novel porous carbon derived from hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline [J]. Carbon, 2014, 77: 627–636.
- [8] LIU P, LIU W J, JIANG H, *et al.* Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution [J]. Bioresource Technology, 2012, 121: 235–240.
- [9] NGUYEN L N, HAI F I, KANG J G, *et al.* Coupling granular activated carbon adsorption with membrane bioreactor treatment for trace organic contaminant removal: breakthrough behaviour of persistent and hydrophilic compounds [J]. Journal of Environmental Management, 2013, 119: 173–181.
- [10] ZHAO L Q, XUE F M, YU B W, *et al.* TiO₂-graphene sponge for the removal of tetracycline [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2015, 17(1): 16.
- [11] WANG C, LI H, LIAO S H, *et al.* Coadsorption, desorption hysteresis and sorption thermodynamics of sulfamethoxazole and carbamazepine on graphene oxide and graphite [J]. Carbon, 2013, 65: 243–251.
- [12] CHEN H, GAO B, LI H. Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 282: 201–207.
- [13] MA J, YANG M X, YU F, *et al.* Water-enhanced removal of ciprofloxacin from water by porous graphene hydrogel [J]. Scientific Reports, 2015, 5(1): 13578.
- [14] NAHM S W, SHIM W G, PARK Y K, *et al.* Thermal and chemical regeneration of spent activated carbon and its adsorption property for toluene [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210: 500–509.
- [15] YAGHMAEIAN K, MOUSSAVI G, ALAHABADI A. Removal of amoxicillin from contaminated water using NH₄Cl-activated carbon: continuous flow fixed-bed adsorption and catalytic ozonation regeneration [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 236: 538–544.
- [16] GAO G D, VECITIS C D. Doped carbon nanotube networks for electrochemical filtration of aqueous phenol: electrolyte precipitation and phenol polymerization [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(3): 1478–1489.
- [17] FAN X F, ZHAO H M, LIU Y M, *et al.* Enhanced permeability, selectivity, and antifouling ability of CNTs/Al₂O₃ membrane under electrochemical assistance [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(4): 2293–2300.
- [18] WANG Y, WEI X, ZHANG R, *et al.* Comparison of chemical, ultrasonic and thermal regeneration of carbon nanotubes for acetaminophen, ibuprofen, and triclosan adsorption [J]. RSC Advances, 2017, 7(83): 52719–52728.
- [19] LIU W P, MA J Q, SHEN C S, *et al.* A pH-responsive and magnetically separable dynamic system for efficient removal of highly dilute antibiotics in water [J]. Water Research, 2016, 90: 24–33.
- [20] HUANG Q, DENG S B, SHAN D N, *et al.* Enhanced adsorption of diclofenac sodium on the carbon nanotubes-polytetrafluorethylene electrode and subsequent degradation by electro-peroxone treatment [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 488: 142–148.
-
- 作者简介:单丹娜(1990–),女,黑龙江哈尔滨人,博士,高级工程师,主要研究方向为环境功能材料研发及其转化应用。
- 收稿日期:2022-03-16
- 修回日期:2022-04-13

(编辑:丁彩娟)