

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2016.06.020



电化学/过硫酸盐耦合体系降解水中 有机药物卡马西平

赵纯^{1a,1b,2}, 张现可^{1a}, 孙志华², 安叶^{1a},
段博文^{1a}, 邓鹏^{1a}, 刘芮^{1a}, 郑怀礼^{1a,1b}

(1. 重庆大学 a. 三峡库区生态环境教育部重点实验室; b. 低碳绿色建筑国际联合研究中心, 重庆 400045; 2. 石河子大学 水利建筑工程学院, 新疆 石河子 832003)

摘要:采用电化学/过硫酸盐耦合体系(E-PS 过程)降解水中的有机药物卡马西平(CBZ)。实验采用了分批模式进行,研究了温度、过硫酸钠浓度、初始 pH 值、电压等因素对 E-PS 过程降解 CBZ 的影响。反应 100 min 后,单独过硫酸钠、电解和 E-PS 过程对卡马西平的降解率分别为 25.5%、59.3%、78.1%, TOC 去除率分别为 8.25%、23.48%、26.68%。升高温度可以有效提高 CBZ 的降解率。反应 100 min 后,在 288 K, CBZ 降解率为 60.2%;在 298 K, CBZ 降解率达到 78.1%;而在 308 K, CBZ 降解率为 90.1%。CBZ 的降解率随着过硫酸盐浓度的增加而提高。当过硫酸盐浓度为 40 g/L 时,反应 100 min, CBZ 降解率达 94.7%。初始 pH 值对 CBZ 降解率的影响为 pH 3.0 > pH 5.0 > pH 7.0; 电压对 CBZ 降解率的影响为 6 V > 5 V > 4 V。

关键词:硫酸根自由基;卡马西平;电解;过硫酸盐

中图分类号:X131.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2016)06-0148-06

Degradation of carbamazepine by coupling electrolysis with persulfate oxidation in aqueous solution

Zhao Chun^{1a,1b,2}, Zhang Xianke^{1a}, Sun Zhihua², An Ye^{1a},
Duan Bowen^{1a}, Deng Peng^{1a}, Liu Rui^{1a}, Zheng Huaili^{1a,1b}

(1a. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education; 1b. National Centre for International Research of Low-Carbon and Green Buildings, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. College of Water Conservancy and Architectural Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, Xinjiang, P. R. China)

Abstract: Oxidative degradation of CBZ in aqueous solution was carried out by coupling electrolysis with persulfate. Experiments were carried out under a batch-wise mode to evaluate the influence of various operation parameters on the electrolytic behavior, such as initial acidity of aqueous solution, temperature, voltage, persulfate anion concentration. After one hundred minutes reaction, the degradation rate of CBZ

收稿日期:2016-04-04

基金项目:国家自然科学基金(51308563);中央高校基本科研业务费(106112014CDJZR210004);大型仪器基金(201406150031)

作者简介:赵纯(1982-),男,博士,副教授,主要从事水处理高级氧化理论与技术研究,(E-mail)pureson@cqu.edu.com.

Received:2016-04-04

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 51308563); Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 106112014CDJZR210004); Large Instruments Fund (No. 201406150031)

Author brief: Zhao Chun(1982-), PhD, associate professor, main research interests: advanced oxidation theory and technology of water treatment, (E-mail) pureson@cqu.edu.com.

was 25.5%、59.3%、78.1, and the TOC removal rate was 8.25%、23.48%、26.68%, which was carried out by sole persulfate, electrolysis and coupling electrolysis with persulfate, respectively. The degradation efficiency of CBZ was effectively enhanced as temperature increased. The degradation rate of CBZ were 60.2%、78.1%、90.1% within one hundred minutes at 288 K, 298 K, 308 K, respectively. The degradation rate of CBZ was increased with concentration of persulfate. When the concentration of sodium persulfate reached 40 grams per liter, CBZ degradation rate was 94.7% within one hundred minutes. The degradation efficiency of CBZ as follows: $\text{pH}3.0 > \text{pH}5.0 > \text{pH}7.0$ and $6 \text{ V} > 5 \text{ V} > 4 \text{ V}$.

Keywords: sulfate radicals; carbamazepine; electrolysis; persulfate

卡马西平(CBZ)是一种常见抗癫痫和精神药物。CBZ的全球消耗量大概每年 1 014 t^[1],并且有大约 3%的 CBZ 未经分解直接排入环境^[2]。CBZ 通过排放、排泄、人或者动物医疗等途径进入环境。前期研究表明,污水处理厂中 CBZ 去除率通常低于 10%^[1]。由于在污水处理厂中降解不完全,CBZ 在污水厂出水、地表水甚至饮用水中被频频检测出来。污水厂出水中 CBZ 的质量浓度高达 6.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[3],地表水中 CBZ 质量浓度约 3.09 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[4],饮用水中 CBZ 质量浓度约 30 ng/L^[5]。生态环境中的 CBZ 会对水生物和人类健康造成持久性的危害^[6]。因此,研发可以和常规工艺相互配合、高效且经济的水处理工艺将其彻底降解尤为重要。

基于硫酸根自由基的新型高级氧化技术在水处理领域已得到广泛应用,对去除水中难降解有机物质具有巨大的潜力^[7]。由于过硫酸根阴离子($E = 2.01 \text{ V}$)能够比双氧水更稳定地存在于水环境中,大量学者开始关注过硫酸盐体系降解有害物质^[8-10]。此外,过硫酸盐还可以通过紫外^[11]、热^[12]、过渡金属^[13]活化生成氧化性更高的硫酸根自由基,在酸性条件下具有更高的氧化还原电位($E = 2.5 \sim 3.1 \text{ V}$)^[9]。硫酸根自由基也可能转化为羟基自由基和双氧水。热活化过硫酸盐已经被广泛应用于水中苯酚^[14]、甲苯^[15]等有机污染物的去除。紫外激发过硫酸盐也被成功应用于苯酚^[16-17]、乙酸^[18]等有机物质的降解。此外,非均质的含铁物质活化过硫酸盐也被成功应用于催化降解二氯苯酚^[19]。研究表明,硫酸根自由基也可以通过电激发过硫酸钠(E-PS 过程)产生^[20]。

以 CBZ 为目标污染物,研究 E-PS 过程产生硫酸根自由基对其降解的效果。此外,还考察了温度、过硫酸盐浓度、初始 pH 值和电压对 CBZ 降解效果的影响。

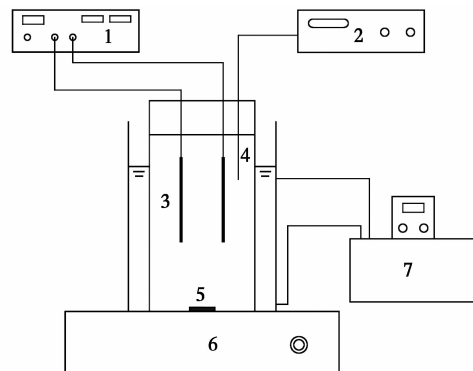
1 材料与方法

1.1 实验材料与方法

CBZ(纯度 > 99%)购自百灵威科技有限公司,实验中所用到的硫酸、过硫酸钠、氢氧化钠、硫酸钠均为分析纯。实验中所用的溶液均采用超纯水(18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)配制。

恒温水浴装置(DHJF-2005)由郑州长城科工贸有限公司生产,磁力搅拌装置(85-2A)由金坛市城东新瑞仪器厂生产,直流稳压电源(WHD 系列 0—300 V/5 A)由启东市朝阳电子仪器厂生产,高效液相色谱仪(HPLC)为美国 Waters(2695),TOC 分析仪为 V-CPN(日本 SHIMADZU)。

实验装置如图 1 所示。电激发过硫酸盐反应在 500 mL 圆柱形玻璃反应器中进行,反应时采用恒温水浴维持温度恒定。阳极、阴极均采用钛镀铂材料,电极尺寸为 100 mm × 35 mm × 1 mm(购自天津)。反应器中加入 10 mg/L 的 CBZ 溶液,恒温水浴到目标温度,然后通过硫酸/氢氧化钠(0.1 M)调到指定的初始 pH 值,投入一定量的过硫酸钠,开启磁力搅拌装置,调节转速为 800 r/min,接通直流电源开始



注:1.直流稳压电源;2.pH计;3.钛镀铂电极;4.pH计探头;5.磁性转子;6.磁力搅拌器;7.恒温水浴装置

图 1 实验装置图

Fig. 1 A scheme of the experimental apparatus employed in coupling electrolysis with persulfate oxidation

实验。取样 1 mL, 并加入 100 μL 乙醇淬灭硫酸根自由基。

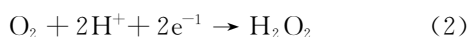
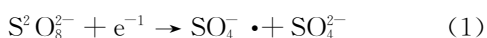
1.2 分析方法

采用高效液相色谱仪(HPLC)测定 CBZ 质量浓度。使用 C18 色谱柱(250 mm \times 4.6 mm, 5.0 μm)。流动相为体积比 6:4 的乙腈/水混合液, 流速 1.0 mL/min, 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$ 。检测器为紫外检测器, 检测波长 286 nm。

2 结果与讨论

2.1 单独过硫酸钠、电解和 E-PS 过程降解 CBZ 的比较

考察了单独过硫酸钠、电解和 E-PS 过程对目标污染物 CBZ 的降解情况。CBZ 初始质量浓度为 10 mg/L, 过硫酸钠初始质量浓度为 10 g/L, 初始 pH 值为 3.0, 温度 298 K, 电压 6 V, 反应时间为 100 min。由图 2 可以看出, 反应至 10 min, 单独过硫酸钠、电解和 E-PS 过程对 CBZ 降解率分别为 3.53%、11.68% 和 29.27%, 电化学/过硫酸盐体系耦合效果比较显著。当反应进行至 20 min 以后耦合效果不显著, 可能是因为随着反应进行生成的中间产物与卡马西平形成竞争, 卡马西平降解速率减缓。由图 2 还可以看出, E-PS 过程对 CBZ 的降解率明显高于单独投加过硫酸盐和单独电解。反应进行 100 min 后, E-PS 过程对 CBZ 的降解率为 78.1%, 而单独投加过硫酸钠和单独电解时, CBZ 的降解率只有 25.5% 和 59.3%。原因可能是在电激发的条件下, 过硫酸钠生成氧化能力更强的硫酸根自由基。E-PS 过程中, 在钛镀铂阴极, 过硫酸根阴离子和氧气分别转化为硫酸根自由基和双氧水, 如式(1)和式(2)所示。由图 2 可知, 双氧水对卡马西平几乎没有降解作用, 所以在 E-PS 过程中, 硫酸根自由基对卡马西平的降解起主要作用。单独电解时, 目标污染物被阳极直接氧化或被阳极产生的羟基自由基氧化^[21]。但是阳极氧化存在局限性, 在氧化之前, 目标污染物必须扩散到阳极, 随着污染物浓度的降低, 传质变得愈发困难。这也是单独电解时, CBZ 降解率低的原因。



同时, 由图 3 可知, 虽然单独投加过硫酸盐也可以缓慢降解卡马西平, 但是反应 100 min 后, TOC 去除率仅为 8.25%, 而电解时 TOC 去除率为 23.48%, E-PS 过程 TOC 去除率为 26.68%。这可能是由于

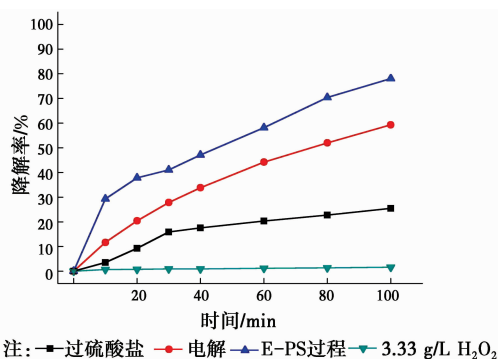


图 2 单独过硫酸钠、电解和 E-PS 过程降解 CBZ 的比较
Fig. 2 Time patterns of degradation efficiency of CBZ by means of electrolysis, persulfate oxidation alone and coupling electrolysis with persulfate oxidation respectively

被降解的卡马西平转化为难降解的中间产物, 所以随着反应的进行, 对卡马西平的矿化变得越来越困难。

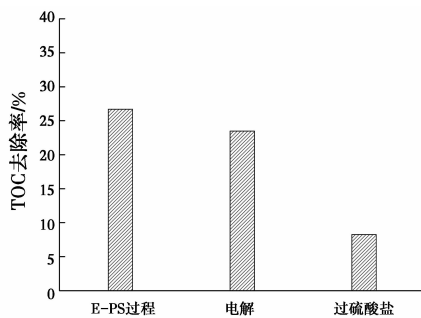


图 3 不同处理工艺 TOC 去除率
Fig. 3 Degradation efficiency of TOC by means of electrolysis, persulfate oxidation alone and coupling electrolysis with persulfate oxidation respectively

2.2 温度对 E-PS 过程的影响

从工业设计的角度, 有必要确定合适的温度, 确保 E-PS 过程对 CBZ 有较高的降解效率。一般来说, 温度越高, 越有利于反应的进行^[12]。为了考察温度对 E-PS 过程降解 CBZ 的影响, 实验在 288~308 K 下进行。

CBZ 初始质量浓度为 10 mg/L, 过硫酸钠初始质量浓度为 10 g/L, pH 值 3.0, 电压 6 V, 反应时间 100 min。在 288~308 K 温度范围内, 由 E-PS 过程引起 CBZ 降解如图 4 所示。可以看出, CBZ 的降解率, 随着温度的升高而增加。反应 100 min 后, 在 288 K 时, CBZ 降解率为 60.2%, 随着温度的升高, CBZ 降解率随之升高; 在 298 K 时, CBZ 降解率为 78.1%。在 308 K 时, CBZ 的降解率高达 90.1%。

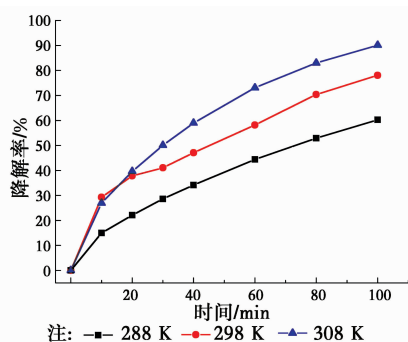


图 4 温度的影响

Fig. 4 The effect of temperature

实验结果表明,反应温度对 E-PS 过程产生硫酸根自由基有很大影响。硫酸根自由基的生成速率常数与温度成正比;反应温度越高,吸收的能量越高,O—O 键越容易断裂,产生更多的硫酸根自由基^[23]。CBZ 降解率的提高可以归因于产生大量的硫酸根自由基。

2.3 过硫酸钠浓度对 E-PS 过程的影响

考察了过硫酸钠初始浓度对 E-PS 过程降解卡马西平的影响,过硫酸钠的质量浓度在 10~40 g/L 之间变化。CBZ 初始质量浓度为 10 mg/L,初始 pH 值 3.0,电压 6 V,温度 288 K,反应时间 100 min。从图 5 可以看出,CBZ 的降解率随着过硫酸盐浓度的升高而增加,当过硫酸钠质量浓度为 40 g/L 时,反应 100 min 后,CBZ 的降解率达 94.7%。这种现象可以解释为:随着过硫酸盐浓度的升高,提升了诱发硫酸根自由基产生的几率,进而促进硫酸根自由基对 CBZ 的降解。

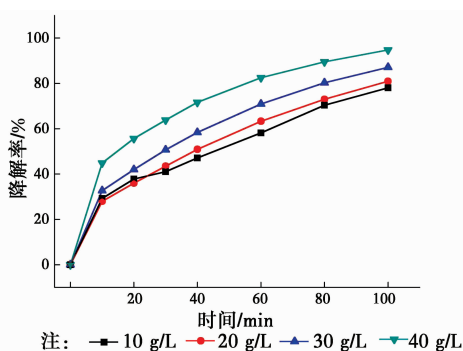


图 5 过硫酸盐浓度的影响

Fig. 5 The effect of persulfate concentration

2.4 初始 pH 值对 E-PS 过程的影响

CBZ 初始质量浓度为 10 mg/L,过硫酸钠初始浓度为 10 g/L,反应温度为 298 K,电压 6 V,反应时间为 100 min。在此条件下,将溶液初始 pH 值分别调节至 3.0、5.0、7.0 进行实验,结果如图 6 所示。

可以看出,E-PS 过程中,CBZ 的降解率随着初始 pH 值的升高反而下降。当初始 pH 值为 3.0 时效果最好,CBZ 降解率为 78.1%;;初始 pH 值为 7 时,降解效果最差,为 67.8%。显然,酸性条件有利于卡马西平的降解。在非催化反应中,过硫酸钠中的非对称 O—O 键断裂活化能为 140 KJ/mol,而在酸催化反应中,活化能降低了 31.2 KJ/mol^[24]。同时,这种结果也可能归因于低 pH 下,氧气的溶解度降低^[20],减弱了在钛镀铂阴极氧气与过硫酸盐的竞争,进而形成更多的硫酸根自由基,促进 CBZ 的降解。因此,酸性条件更加有利于 CBZ 的降解。

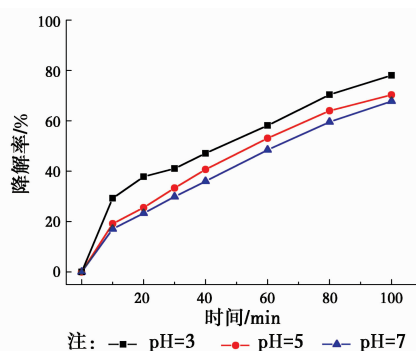


图 6 pH 值的影响

Fig. 6 The effect of pH

2.5 电压对 E-PS 过程的影响

在电化学过程中,电压一直被作为一个重要的影响变量^[25]。考察了电压对 E-PS 过程降解 CBZ 的影响。CBZ 初始质量浓度为 10 mg/L,过硫酸钠初始浓度为 10 g/L,反应温度为 298 K,反应时间为 100 min。当电极电位较高时(大于 6 V),阴极发生析氢副反应^[26]。因此,实验将电压调节至 4、5、6 V 进行实验,结果如图 7 所示。可以看出,CBZ 的去除率随着电压的升高而增加。当电极电压为 4 V 时,卡马西平降解率为 59.6%;当电极电压升至 6 V 时,卡马西平降解率随之增加到 78.1%。

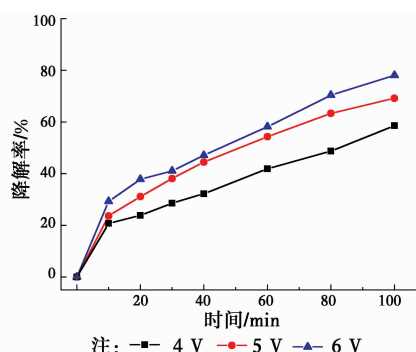


图 7 电压的影响

Fig. 7 The effect of potential

由 2.1 的研究结果可知, CBZ 的降解主要靠钛镀铂阴极激发过硫酸钠产生的硫酸根自由基和阳极的氧化作用。图 7 的结果可以解释为高电压产生更高的电流密度, 6 V 时比 4 V 产生更多的硫酸根自由, 同时, 6 V 比 4 V 具有更高的氧化电位。因此, 6 V 时卡马西平的降解率要高于 4 V、5 V 时。

2.5 机理分析

E-PS 过程对 CBZ 的降解率明显高于单独投加过硫酸盐和单独电解。这是因为在通电条件下, 过硫酸盐在阴极被电激发生成氧化能力更强、更稳定的硫酸根自由基。而单独电解时, 由于阳极氧化存在局限性, 在氧化之前, 目标污染物必须扩散到阳极, 随着污染物浓度的降低, 传质变得愈发困难。这也是单独电解时, CBZ 降解率低的原因。

3 结论

1) E-PS 过程对 CBZ 的降解率明显高于单独投加过硫酸盐和单独电解。反应进行 100 min 后, E-PS 过程对 CBZ 的降解率为 78.1%, TOC 去除率为 26.68%; 而单独投加过硫酸钠和单独电解时对 CBZ 的降解率只有 25.5% 和 59.3%, TOC 去除率为 8.25% 和 23.48%。

2) 在 288~308 K 温度范围内, CBZ 的降解率随着温度的升高而增加。在 288 K 条件下, 反应 100 min 后, CBZ 的降解率为 60.2%; 在 298 K 时, CBZ 降解率为 78.1%; 在 308 K 时, CBZ 的降解率高达 90.1%。

3) CBZ 的降解率随着过硫酸盐质量浓度的升高而增大。当过硫酸钠质量浓度为 40 g/L 时, 反应 100 min 后, CBZ 降解率达 94.7%。

4) 在反应温度为 298 K, 电压为 6 V 的条件下, 反应 100 min 后, 初始 pH 值对卡马西平降解率的影响如下: $\text{pH } 3.0 > \text{pH } 5.0 > \text{pH } 7.0$ 。

5) CBZ 的去除率随着电压的升高而增加。当电极电压为 4 V 时, 卡马西平降解率 59.6%; 当电极电压升至 6 V 时, 卡马西平降解率随之增加到 78.1%。

参考文献:

[1] ZHANG Y J, GEISSEN S U, GAL C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(8): 1151-1161.

[2] KOSJEK T, ANDERSEN H R, KOMPARE B, et al.

Fate of carbamazepine during water treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(16): 6256-6261.

- [3] TERNES T A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers [J]. *Water Research*, 1998, 32(11): 3245-3260.
- [4] GINEBRED A, MUNOZ I, de ALDA M L, et al. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain) [J]. *Environment International*, 2010, 36(2): 153-162.
- [5] HEBERER T, REDDERSEN K, MECHLINSKI A. From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas [J]. *Water Science and Technology*, 2002, 46(3): 81-88.
- [6] NASSEF M, MATSUMOTO S, SEKI M, et al. Acute effects of triclosan, diclofenac and carbamazepine on feeding performance of Japanese medaka fish (*Oryzias latipes*) [J]. *Chemosphere*, 2010, 80(9): 1095-1100.
- [7] 杨世迎, 陈友媛, 胥慧真, 等. 过硫酸盐活化高级氧化新技术[J]. *化学进展*, 2008, 20(9): 1433-1438.
- YANG S Y, CHEN Y Y, XU H Z, et al. A novel advanced oxidation technology based on activated persulfate [J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(9): 1433-1438. (in Chinese)
- [8] LIANG C J, SU H W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(11): 5558-5562.
- [9] LIANG C J, WANG Z S, BRUELL C J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(1): 106-113.
- [10] WALDEMER R H, TRATNYEK P G, JOHNSON R L, et al. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(3): 1010-1015.
- [11] 高乃云, 胡棚豪, 邓靖, 等. 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 N Y, HU X H, DENG J, et al. Study on UV-activated persulfate oxidation of carbamazepine in water [J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science Edition)*, 2013, 41(12): 117-122. (in Chinese)

- [12] 邓靖, 冯善方, 马晓雁, 等. 热活化过硫酸盐降解水中卡马西平[J]. 化工学报, 2015, 66(1): 410-418.
DENG J, FENG S F, MA X Y, et al. Degradation of carbamazepine in water by thermally activated persulfate [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2015, 66(1): 410-418. (in Chinese)
- [13] 杨世迎, 杨鑫, 王萍, 等. 过硫酸盐高级氧化技术的活化方法研究进展[J]. 现代化工, 2009, 29(4): 13-19.
YANG S Y, YANG X, WANG P, et al. Advances in persulfate oxidation activation methods of persulfate oxidation [J]. Modern Chemical Industry, 2009, 29(4): 13-19. (in Chinese)
- [14] MORA V C, ROSSO J A, MÁRTIRE D O, et al. Phenol depletion by thermally activated peroxydisulfate at 70 degrees C [J]. Chemosphere, 2011, 84(9): 1270-1275.
- [15] HUANG K C, ZHAO Z Q, HOAG G E, et al. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation [J]. Chemosphere, 2005, 61(4): 551-560.
- [16] LIN Y T, LIANG C J, CHEN J H. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol [J]. Chemosphere, 2011, 82(8): 1168-1172.
- [17] OLMEZ-HANCI T, ARSLAN-ALATON I. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 224: 10-16.
- [18] CRIQUET J, LEITNER N K V. Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis [J]. Chemosphere, 2009, 77(2): 194-200.
- [19] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(13): 3705-3712.
- [20] CHEN W S, HUANG C P. Mineralization of aniline in aqueous solution by electrochemical activation of persulfate [J]. Chemosphere, 2015, 125: 175-181.
- [21] BECK F, SCHULZ H. Chromium-titanium-antimony oxide composite anodes: Electro-organic oxidations [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1987, 17(5): 914-924.
- [22] LEE Y C, LO S L, KUO J, et al. Persulfate oxidation of perfluorooctanoic acid under the temperatures of 20-40 degrees C [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 198: 27-32.
- [23] KOLTHOFF I M, MILLER I K. The chemistry of persulfate 1. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium [J]. Journal of the American Chemical Society, 1951, 73(7): 3055-3059.
- [24] 程川, 高宝红, 张男男, 等. 电压和电极间距对 BDD 电极电化学氧化效率的影响 [J]. 微纳电子技术, 2014, 51(12): 803-806.
CHENG C, GAO B H, ZHANG N N, et al. Effect of the voltage and electrode space on the electrochemical oxidation efficiency of the BDD electrode [J]. Micronanoelectronic Technology, 2014, 51(12): 803-806. (in Chinese)
- [25] PANIZZA M, CERISOLA G. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent [J]. Water Research, 2001, 35(16): 3987-3992.

(编辑 胡英奎)