

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2020.046

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



碳气凝胶阴极用于电化学-臭氧体系去除布洛芬的机理试验研究

苗志全^{1a,1b}, 黄文璇^{1b}, 王拓^{1a,1b}, 宋昀茜^{1a,1b}, 袁国兴², 吴凯³, 程立坤³, 赵纯^{1a,1b}

(1. 重庆大学 a. 煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室; b. 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400044; 2. 宁波超纯智能科技有限公司, 浙江 宁波 315100; 3. 上海齐羿电子科技有限公司, 上海 200436)

摘要:以天然棉花为前驱物,通过直接一步热解法制备了新型碳纤维气凝胶(CFA)阴极,用于电化学-臭氧技术(E-O₃-CFA),通过 SEM、BET、XPS 等方法对 CFA 进行成分和结构分析,系统地研究了 E-O₃-CFA 体系对水中布洛芬(IBP)的去除情况,考察了阴极材料、臭氧浓度、电流强度和初始 pH 值等因素的影响,分析该体系去除 IBP 的途径和机理,并对能耗进行计算。结果表明,CFA 是一种多孔互联的三维网状结构,孔隙发达,比表面积高且表面存在丰富的含氧官能团,在电流强度为 300 mA、O₃ 浓度为 16 mg/L、未调节初始 pH 值的条件下,E-O₃-CFA 体系对水中 IBP 的去除率高达 97.96%,高于使用其他阴极材料的电化学-臭氧体系(不锈钢阴极 83.11%、活性炭纤维阴极 94.78%、石墨阴极 89.05%),CFA 阴极的使用进一步降低了电化学-臭氧体系的单位能耗(SEC=2.49 kW·h/gTOC),该体系主要通过以羟基自由基(·OH)为主的自由基路径氧化降解有机物。

关键词:臭氧;电化学;碳气凝胶阴极;布洛芬

中图分类号:X522;TU991.27 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2020)04-0176-09

Removal of ibuprofen by electrolysis-ozone system with carbon fiber aerogel cathode

MIAO Zhiquan^{1a,1b}, HUANG Wenxuan^{1b}, WANG Tuo^{1a,1b}, SONG Yunqian^{1a,1b},
YUAN Guoxing², WU Kai³, CHENG Likun³, ZHAO Chun^{1a,1b}

(1a. State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control; 1b. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China; 2. Ningbo Chaochun Intelligent Technology Co. Ltd., Ningbo 315100, Zhejiang, P. R. China; 3. Shanghai Qiyi Technology Co. Ltd., Shanghai 200436, P. R. China)

收稿日期:2020-03-01

基金项目:国家自然科学基金(51308563);中央高校基本科研业务费(2019CDXYCH0027);重庆自然科学基金(cstc2019jcyjmsxmX0463)

作者简介:苗志全(1994-),主要从事水处理高级氧化技术研究,E-mail:1131689604@qq.com.

赵纯(通信作者),副教授,博士生导师,E-mail:pureson@163.com.

Received:2020-03-01

Foundation items:National Natural Science Foundation of China (No. 51308563); The Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (No. 2019CDXYCH0027); Chongqing Natural Science Foundation Project (No. cstc2019jcyjmsxmX0463)

Author brief: MIAO Zhiquan (1994-), main research interest: advanced oxidation technology for water treatment, E-mail: 1131689604@qq.com.

ZHAO Chun (corresponding author), associate professor, doctoral supervisor, E-mail: pureson@163.com.

Abstract: A novel carbon fiber aerogel was prepared by one-step direct pyrolysis method using natural cotton as a precursor, and the electrolysis-ozone technology using CFA cathode (E-O₃-CFA) was established. The composition and structure of CFA were analyzed by SEM, BET and XPS. The removal of IBP and the main operational parameters (e. g., cathode materials, current intensity, ozone concentration and pH) were evaluated systematically. The pathway and mechanism of IBP removal were also investigated, and the energy consumption was calculated. The results showed that CFA is a porous interconnected three-dimensional network structure with developed pores, high specific surface area and abundant oxygen-containing functional groups on the surface. The removal rate of IBP by E-O₃-CFA process was 97.96% at ozone concentration of 16mg/L, current intensity of 300 mA, and without adjusting the initial pH. It was higher than the electrolysis-ozone technology with other cathode (steel cathode 83.11%, activated carbon fiber cathode 94.78%, graphite cathode 89.05%). The IBP was mainly removed by the free radical oxidation pathway by ·OH. Moreover, the specific energy consumption (SEC=2.49 kW·h/gTOC) of electrolysis-ozone technology for TOC removal was furtherly reduced by using CFA cathode.

Keywords: ozone; electrolysis; carbon fiber aerogels; ibuprofen

布洛芬(IBP)作为一种镇痛类药物,被广泛用于治疗各种炎症性疾病。目前,全球每年产量已经超过千吨,并且这一数量正在逐年攀升。人类长期接触此种药物,会引起消化道感染并且削弱人体的免疫能力^[1],同时,IBP进入自然水体也会造成水生动物遗传性和全身性损害,并影响脊椎动物和无脊椎动物的性类固醇激素^[2]。近年来,在黄河、珠江、辽河及海河等流域中均检测出IBP^[3]。因此,控制IBP对饮用水环境造成的威胁已刻不容缓,寻求一种高效、清洁、环境友好型的IBP去除方式已迫在眉睫。

臭氧(O₃)作为一种高效清洁的氧化剂已被广泛应用于水处理领域,然而O₃的直接氧化具有选择性,不能有效降解布洛芬($k_{O_3}=9.6\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$)^[4]和硝基苯($k_{O_3}=0.9\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$)^[5]等物质,但以羟基自由基(·OH)为主的O₃间接氧化可以无选择性地氧化降解大多数有机物。因此,许多学者对以·OH为主的催化O₃高级氧化技术展开了大量研究,例如,碳材料催化^[6]、紫外光催化^[7]、超声催化^[8]和电催化^[9]等。其中,电化学-臭氧技术因具有矿化效率高、反应速率快、无二次污染等优点,备受关注。该技术的阴极材料至关重要,目前主要有金属阴极^[10]、活性炭纤维阴极^[5]、PTFE阴极^[9]、碳纳米管阴极^[11]等。Wang等^[9]研究了阴、阳极的材料种类对电化学-臭氧体系的影响,发现PTFE阴极对电化学氧化与臭氧氧化的协同效果显著大于不锈钢阴极。Zhang等^[5]将活性炭纤维用作电化学-臭氧技术的阴极降解水中的硝基苯,发现该技术不仅氧化能力高,并且可以通过阴极电场保护活性炭纤维免

受氧化破坏,从而极大延长了活性炭纤维的使用寿命。崔欣欣等^[4]利用网状玻碳作为电化学-臭氧技术的阴极,发现该体系可显著降低水处理能耗。

目前,用于电化学-臭氧技术性能优良的碳材料阴极具有造价高、制作工艺复杂等缺点^[12-13],限制了其广泛商业化应用。棉花是一种可再生的、低成本的天然资源,由于制备工艺困难,且材料中杂质含量高,利用天然棉花制备电极仍是一大挑战^[14]。笔者以天然棉花为原料,采用直接一步热解法制备碳纤维气凝胶材料(CFA),将其用于电化学-臭氧技术的阴极,分析CFA材料的结构和成分,探究E-O₃-CFA体系对水中IBP的去除效果和影响因素,并深入探讨IBP的降解机理。

1 试验

1.1 材料制备

天然棉球购买于杭州欧拓生物技术有限公司,天然棉球先用乙醇和去离子水清洗,然后在烘箱(60℃)中干燥过夜,将干燥后的天然棉球置于坩埚中放入管式炉,通入氮气(100 mL/min),以5℃/min的升温速度加热至700℃,保温2 h,自然冷却至室温后取出样品,用去离子水洗涤样品至中性。最后,将制备好的样品放入105℃的烘箱中干燥过夜,得到所需样品CFA。

1.2 试剂与仪器

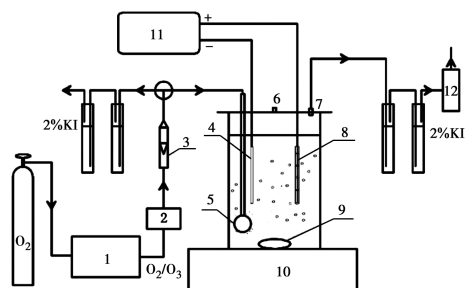
高效液相色谱仪(U3000,美国Agilent);直流稳压电源(PS-305DM,深圳市亿美科技有限公司);pH计(FE20,上海Mettler Toledo);O₃发生器

(3S-T,北京同林科技有限公司);O₃浓度检测仪(3S-J5000,北京同林科技有限公司);超纯水制备仪(GWA, UN,美国Waters);管式炉(SGM 780/12A,上海Sigma);TOC分析仪(TOC-VCPH,日本Shimadzu)。

IBP(纯度>99%)购自上海阿拉丁公司;叔丁醇(TBA)购自成都市科龙化工试剂厂;SOD(超氧化物歧化酶)、CAT(过氧化氢酶)购自中国上海Sigma公司,试验中所用到的硫酸钠、氢氧化钠、硫酸等均为分析纯,试验中所用的溶液均采用超纯水(18.2 MΩ·cm)配制。

1.3 试验装置

试验装置如图1所示,在一个高12 cm、直径7 cm的有机玻璃圆柱反应器内进行,阳极采用钛镀铂平板电极,尺寸为50 mm×35 mm×1 mm,阴极为柱状填充电极,填充柱壳采用钛网编制,柱体直径10 mm、高50 mm,柱内填充碳气凝胶材料。电极相互平行垂直于液面放置,间距为3.0 cm。无特殊说明的情况下,反应在室温下进行,IBP溶液浓度为20 mg/L,反应器底部磁力转子转速为1 000 r/min, O₃投加量为200 mL/min, O₃浓度为16 mg/L,硫酸钠电解质浓度为0.05 mol/L,电流为300 mA,初始pH值为4.6。通过控制O₃发生器和直流电源的开关将反应体系分为电化学-臭氧体系、电化学氧化体系、臭氧氧化体系(O₃)、CFA吸附体系(CFA),控制不锈钢(STE)阴极、活性炭纤维(ACF)阴极、石墨(GRA)阴极和CFA阴极与反应液的接触面积相同,根据阴极材料种类将电化学-臭氧体系分为E-O₃-STE体系、E-O₃-ACF体系、E-O₃-GRA体系和E-O₃-CFA体系,电化学氧化体系分为E-STE体系、E-ACF体系和E-GRA体系和E-CFA体系。



注: 1.O₃发生器; 2.O₃检测仪; 3.流量计; 4.阴极; 5.曝气装置; 6.取样口; 7.出气口; 8.阳极; 9.磁力转子; 10.磁力搅拌器; 11.直流电源; 12.O₃破坏器

图1 试验装置示意图

Fig. 1 Diagram of the experimental setup

1.4 分析方法

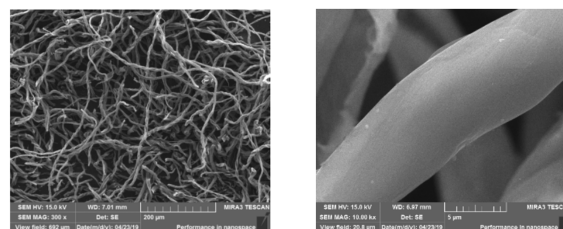
CFA的表面形貌通过扫描电子显微镜(SEM, Tescan, USA)表征,采用CuK α射线,加速电流为30 mA,电压为20 kV; BET比表面积和表面空隙结构通过全自动多站比表面积和孔径分析仪(Quadrasorb 2MP, Micromeritics, USA)进行测量及分析;利用X射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi, USA)表征元素组成及其存在形式。

采用HPLC测定IBP浓度。使用C₁₈色谱柱(180 mm×4.6 mm, 5 μm),色谱柱温度控制在30 °C,采用55%乙腈+45%超纯水(%₀5冰乙酸)作为流动相,流速1.0 mL/min,检测波长220 nm,进样量为10 μL。TOC通过TOC分析仪测定。

2 试验结果与讨论

2.1 CFA的表征

通过扫描电镜观察CFA的表面形貌特征,从图2可以看出,CFA为错综复杂的互联三维网状结构。CFA纤维的直径大约为10 μm,长度超过1 cm,进一步放大后,观察到碳纤维表面有些微的褶皱并可见亚微米级的凹槽以及微孔,表面整体光滑。此外,CFA有着良好的结构稳定性,在碳热还原和分解过程中,前驱体的纤维网状结构形态得以保持。



(a)放大50倍

(b)放大2 000倍

图2 CFA的SEM图

Fig. 2 SEM of the CFA

BET分析见表1,得出CFA的比表面积为244.9 m²/g,孔隙容积为0.086 cm³/g。通过CFA孔径分布图图3(a)可以看出,CFA具有很窄的孔径分布,在4 nm出现了一个较明显的峰,且此处峰面积最大,说明CFA的孔径集中分布在4 nm左右,具有一种偏中孔的结构。N₂吸附/脱附等温线图如图3(b)所示,在相对压力接近1时,吸附质发生毛细管凝聚,等温线迅速上升。由于发生毛细管凝聚,在这个区域内会观察到滞后现象,说明材料具有微孔和中孔,且具有较高的比表面积^[15]。

表 1 CFA 的 BET 分析

Table 1 BET analysis of CFA

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	总体孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)
CFA	244.9	0.086

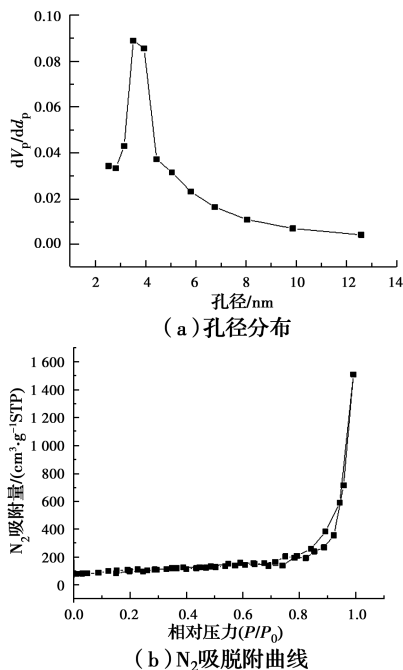


图 3 CFA 的孔径分布和 N₂ 吸脱附曲线

Fig. 3 Pore size distribution and the nitrogen adsorption-desorption isotherms of CFA

图 4(a)显示,CFA 的 XPS 全图谱出现了两个较明显的特征峰,分别为 284.6 eV 的 C1s 峰和 531.6 eV 的 O1s 峰,表明 CFA 主要由碳元素和氧元素构成,碳元素的含量为 92.3%,氧元素的含量为 7.7%,在碳化过程中,CFA 的表面形成了含氧官能团,CFA 中氧的存在及存在形态是影响其稳定性的重要因素,碳基结构中的氧原子越多,其稳定性越高^[16]。图 4(b)显示,CFA 的 C1s 的高分辨率光谱图可分为 4 种单峰,主峰 284.2 eV 对应 C=C,表明大部分的碳原子以共轭状态排列,有利于增加碳材料的导电性,强化材料上的电子传导速率^[17]。其余峰值为 285.1、286.5、290.2 eV 的峰,分别对应 C—O—C/C—OH、C=O 和 π - π 官能团。CFA 表面的碱性官能团以及石墨层中的不定域 π 电子可以与臭氧反应,生成活性氧化物,进一步通过链式反应与产生的活性氧化物反应^[18-19]。

2.2 不同体系对比

分别考察了 CFA 吸附体系(CFA)、电化学氧化体系(E-CFA 体系)、臭氧氧化体系(O₃ 体系)与电

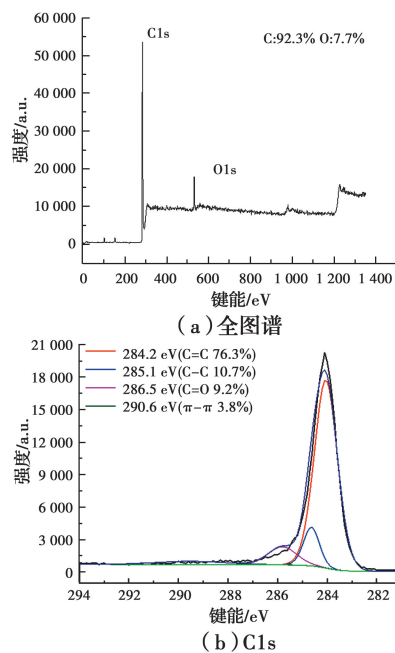


图 4 CFA 的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS of the CFA

化学-臭氧体系(E-O₃-STE 体系、E-O₃-ACF 体系、E-O₃-GRA 体系和 E-O₃-CFA 体系)对水中 IBP 的去除情况,如图 5 所示。反应 10 min 后,CFA 体系和 E-CFA 体系对 IBP 的去除率仅达到 6.47%和 7.75%,说明 CFA 的吸附作用和阳极氧化作用较小。由于 IBP 分子没有与 O₃ 反应的活性基团^[4],O₃ 体系对 IBP 的去除能力有限,去除率为 43.54%。电化学-臭氧体系显著提升了 IBP 的去除效果,E-O₃-CFA 体系对 IBP 的去除率最高达 97.96%,且高于使用其他阴极材料的电化学-臭氧体系(E-O₃-STE 体系 83.11%、E-O₃-ACF 体系 94.78%、E-O₃-GRA 体系 89.05%),在电化学-臭氧体系中,O₂ 在阴极被还原为 H₂O₂,O₃ 与 H₂O₂ 可通过 peroxone 途径生成大量的羟基自由基(\cdot OH)^[9],见式(1)、式(2)。同时,O₃ 可在阴极被还原为 \cdot O₃⁻,进一步与水反应生成 \cdot OH^[20],见式(3)、式(4),极大地提升了该体系的氧化能力。

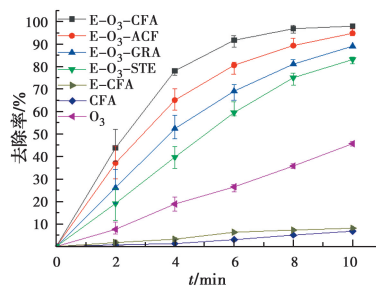
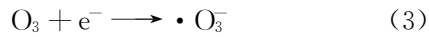
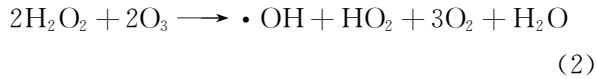
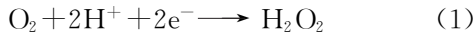


图 5 不同体系对 IBP 的去除效果

Fig. 5 Removal of IBP by different processes



对各体系 IBP 的降解过程分别进行动力学拟合,其反应速率见表 2,所有体系降解过程均符合准一级反应动力学模型,与其他体系相比,E-O₃-CFA 体系去除率 IBP 的准一级动力学常数最大,可能是由于 CFA 阴极比表面积大且电导性强,提高了 O₂ 和 O₃ 的传质效率和电子转移能力,·OH 的产生速率提高^[11],E-O₃-CFA 体系对 IBP 的去除效率显著增强。协同因子 f 表示各体系的协同程度^[9],见式(5)。计算发现,使用 CFA 阴极的电化学-臭氧体系的 f 值高达 5.92,高于 ACF 阴极($f=4.53$)、GRA 阴极($f=3.48$)和 STE 电极($f=2.95$),表明在电化学-臭氧体系中使用 CFA 阴极可以更好地耦合 O₃ 氧化与电化学氧化技术。

$$f = \frac{K_{\text{E/O}_3}}{K_{\text{E}} + K_{\text{O}_3}} \quad (5)$$

分别计算各体系的单位能量消耗,计算方法如式(6)所示^[9],计算结果见表 2。

$$\text{SEC} = \frac{(10^{-3}rC_{\text{O}_3}Q_{\text{O}_3} + UI)t}{(\text{TOC}_0 - \text{TOC}_t)V} \quad (6)$$

式中:SEC 为单位能量消耗,kW·h/gTOC; r 为产生 O₃ 的功耗(15 kWh/kg); C_{O_3} 为通入气中 O₃ 的浓度,mg/L; Q_{O_3} 为通入气体的流速,L/h; U 为电极两端的电压,V; I 为通过电极的电流强度,A; t 为反应时间,h。

计算得出 E-O₃-CFA 体系的单位能耗最低为 2.49 kW·h/gTOC,电化学氧化体系的单位能耗最高。O₃ 氧化体系的单位能耗为 7.50 kW·h/gTOC,大约为 E-O₃-CFA 体系单位能耗的 3 倍,相比于传统的水处理技术,电化学-臭氧技术能够显著降低水处理能耗,表 2 结果表明,相比于 STE 阴极、ACF 阴极与 GRA 阴极,CFA 阴极进一步降低了电化学-臭氧技术的能耗,具有良好的应用前景。

表 2 电化学氧化体系、O₃ 氧化体系和电化学-臭氧体系的准一级反应动力学常数、TOC 削减量及单位能耗(SEC)比较
Table 2 Pseudo-first-order rate constants, TOC removal and the specific energy consumption (SEC) during electrolysis, ozonation and electrolysis-ozone process

处理技术	运行参数			$K_{\text{app}}/\text{min}^{-1}$	R^2	TOC 削减量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SEC/ ($\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{gTOC}^{-1}$)
	O ₃ 浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	电流强度/mA	初始 pH				
E-STE 体系	—	300	4.6	0.005	0.983	0.42	14.286
E-ACF 体系	—	300	4.6	0.008	0.984	0.51	11.766
E-GRA 体系	—	300	4.6	0.007	0.979	0.47	12.768
E-CFA 体系	—	300	4.6	0.009	0.981	0.54	11.112
O ₃ 体系	16	—	4.6	0.057	0.989	1.28	7.500
E-O ₃ -STE 体系	16	300	4.6	0.183	0.983	4.62	3.378
E-O ₃ -ACF 体系	16	300	4.6	0.295	0.996	5.73	2.724
E-O ₃ -GRA 体系	16	300	4.6	0.223	0.992	4.92	3.168
E-O ₃ -CFA 体系	16	300	4.6	0.391	0.981	6.27	2.490

注:“—”表示未添加,TOC 去除时间为 60 min

2.3 E-O₃-CFA 体系的影响因素

2.3.1 电流强度的影响 考察了电流强度对 E-O₃-CFA 体系去除 IBP 的影响。如图 6 所示,当电流强度从 50 mA 增加到 300 mA 时,IBP 的去除率从 67.51% 提升至 97.96%。随着电流强度的增大,H₂O₂ 的产量增高^[5],溶液中 H₂O₂ 浓度的提升能够促进 peroxone 反应,同时,电流强度的提高有利于

O₃ 分解为 ·O₃⁻,促进 ·OH 的生成^[20]。然而,进一步提高电流强度对 IBP 的去除有明显的抑制作用,当电流强度达到 400 mA 时,10 min IBP 的去除率下降至 89.04%。虽然提高电流强度使得体系中 H₂O₂ 产量提升,但过量的 H₂O₂ 不能及时被消耗而在体系内不断累积,导致 H₂O₂ 的浓度过高,淬灭 ·OH,见式(7),降低该体系的氧化能力^[21]。

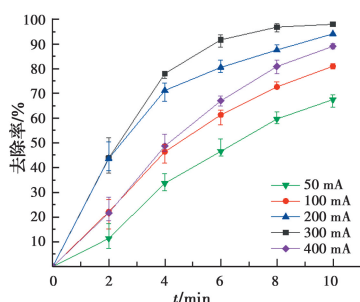
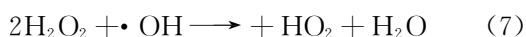


图 6 电流强度对去除 IBP 的影响

Fig. 6 Effect of current intensity on the removal of IBP

2.3.2 O_3 浓度的影响 考察了通入气体中 O_3 浓度对 E- O_3 -CFA 体系去除 IBP 的影响。如图 7 所示。适当提高 O_3 浓度对 IBP 的去除有促进作用,反应 10 min, O_3 浓度提升至 16 mg/L 时, IBP 的去除率达到 97.96%, 这一趋势与 Wang 等^[9]对 E-peroxone 体系的研究结果一致, 提高通入气体中 O_3 的浓度, 可以提高液相中 O_3 的浓度, 促进 CFA 催化 O_3 分解反应(式(8)~式(11))、 O_3 与 H_2O_2 反应以及 O_3 在阴极表面的还原反应, 从而提高了溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的浓度。但进一步提高 O_3 浓度, IBP 的去除率则没有明显提高。Xia 等^[22]发现, O_3 在阴极上比 O_2 更容易被还原, 当溶液中的 O_3 浓度超过临界值时, 溶解氧在阴极被还原为 H_2O_2 的过程将受到抑制, 导致 O_3 与 H_2O_2 反应受到限制, $\cdot\text{OH}$ 产量不再提升。

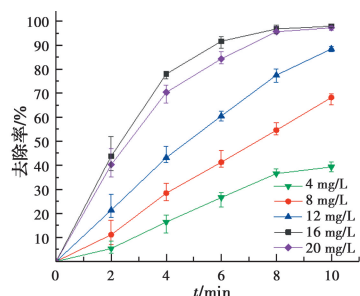
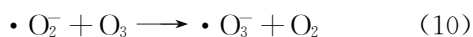
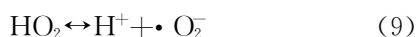
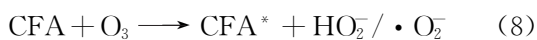


图 7 O_3 浓度对去除 IBP 的影响

Fig. 7 Effect of ozone concentration on the removal of IBP

2.3.3 初始 pH 值的影响 初始 pH 值对 E- O_3 -CFA 体系去除 IBP 的影响如图 8 所示, 反应液初始 pH 值为 4.6, 初始 pH 值升高有利于 IBP 的去除。

当溶液初始 pH 值提高到 9 时, 反应 6 min 时 IBP 基本被完全去除。pH 值对体系的影响很复杂, 首先, $\cdot\text{OH}$ 和 O_3 在酸性条件下的标准氧化还原电势 ($E_{\text{OH}}^0 = 2.80 \text{ V}$ 、 $E_{\text{O}_3}^0 = 2.07 \text{ V}$) 比碱性条件下 ($E_{\text{OH}}^0 = 1.55 \text{ V}$ 、 $E_{\text{O}_3}^0 = 1.24 \text{ V}$) 高得多^[23]。其次, O_3 在水溶液中会发生链式反应^[24], 碱性条件下, O_3 可以和 OH^- 反应生成 HO_2^- , 进一步与 HO_2^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$ (式(12)、式(13))。但在碱性条件下, 溶液中累积过量的 HO_2^- 可以淬灭 $\cdot\text{OH}$ ^[25], 降低整个体系的氧化能力, 不利于 IBP 的去除, 所以, 溶液初始 pH 超过 9 时, IBP 的去除率不再提升。

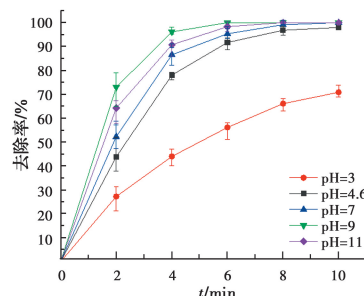
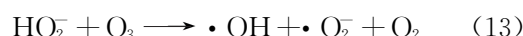


图 8 初始 pH 值对去除 IBP 的影响

Fig. 8 Effect of initial pH on the removal of IBP

2.4 E- O_3 -CFA 体系的作用机理

通过自由基捕获剂间接检测体系中存在的活性氧化物质种类。选择 TBA 淬灭 $\cdot\text{OH}$, SOD 淬灭超氧根自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$), CAT 淬灭 H_2O_2 ^[10]。控制其他条件不变, 结果如图 9 所示, 分别加入 30 mmol/L 的 TBA、活性大于 500 U/mL 的 SOD 和 CAT 后, IBP 的去除率分别降低了 57.59%、44.05%、14.4%。结果表明, 在 E- O_3 -CFA 体系中, $\cdot\text{OH}$ 对 IBP 去除的贡献率最大, $\cdot\text{O}_2^-$ 的贡献率较大, H_2O_2 的贡献率较小。

为了解各种活性氧化物质在体系中的作用, 分析了 IBP 在 E- O_3 -CFA 体系中的去除路径, 如图 10 所示。主要分为自由基氧化路径和非自由基氧化路径。非自由基路径主要包括 CFA 阴极吸附、阳极直接氧化和 O_3 的直接氧化。自由基路径主要包括以下机制:

1) CFA 表面的碱性官能团、石墨层中的不定域 π 电子等活性位点可以催化液相中的 O_3 , 产生 $\cdot\text{OH}$, 见式(8)~式(11)^[19, 26]。

2) 在 E-O₃-CFA 体系中, H₂O₂ 的来源有多种途径, 包括 O₂ 在碳材料阴极被还原生成 H₂O₂; O₃ 与碳材料表面活性位点反应生成 H₂O₂ 等^[18], O₃ 与 H₂O₂ 建立 peroxone 反应生成 ·OH^[9]。见式(1)、式(2)、式(8)。

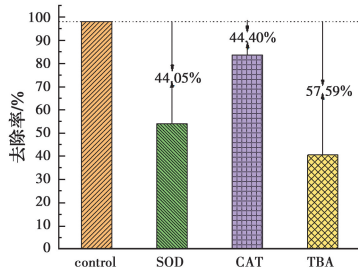


图 9 自由基淬灭剂对去除 IBP 的影响

Fig. 9 Effect of reactive oxygen species scavengers on the removal of IBP

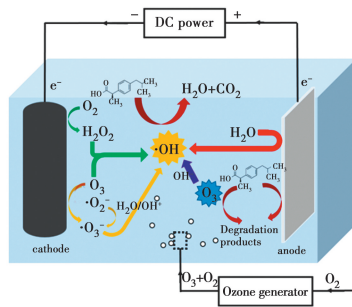
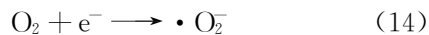


图 10 E-O₃-CFA 体系去除 IBP 的主要路径

Fig. 10 Main pathway of removing IBP by E-O₃-CFA process

3) O₂ 可在阴极表面被还原为 ·O₂⁻^[27], 自由基链式反应过程中也会生成 ·O₂⁻, O₂⁻ 可与 O₃ 反应生成 ·O₃⁻, 同时, O₃ 可在 CFA 阴极表面被还原为 ·O₃⁻, ·O₃⁻ 会进一步与水反应生成 ·OH^[20], 见式(14)、式(9)、式(13)、式(3)、式(4)。



4) O₃ 与溶液中的 OH⁻ 发生链式反应生成 ·OH^[28-29], 见式(12)、式(13)。

5) 对于电化学性能较高的阳极材料, 阳极氧化物空穴(M)与吸附在电极表面的水分子发生反应, 在阳极表面生成 ·OH^[30], 见式(15)。



在电化学-臭氧耦合体系中, 非自由基路径对 IBP 的去除贡献较低^[31], 在自由基氧化过程中产生的 H₂O₂ 和 ·O₂⁻ 与 IBP 的反应活性很低^[32-33], 但 H₂O₂ 可与 O₃ 通过 peroxone 途径生成 ·OH, ·O₂⁻ 也可以通过自由基链式反应生成 ·OH, ·OH 可快

速氧化 IBP^[4]。在 E-O₃-CFA 体系中, 淬灭 ·O₂⁻ 对 IBP 抑制较为明显, 表明 ·OH 主要通过路径 3) 产生, 该体系主要通过以 ·OH 为主的自由基路径氧化去除 IBP。

3 结论

1) 以天然棉纤维为原料, 制备出了一种多孔、具有三维网络结构的碳气凝胶材料, 其表面存在丰富的含氧官能团。

2) CFA 阴极用于电化学-臭氧体系去除 IBP 时, 协同因子 $f=5.92$, 高于 ACF 阴极 ($f=4.53$)、GRA 阴极 ($f=3.48$) 和 STE 电极 ($f=2.95$), 在电化学-臭氧体系中使用 CFA 阴极可以更好地耦合 O₃ 氧化与电化学氧化技术。

3) E-O₃-CFA 体系可实现水中 IBP 的高效去除, 反应体系中 IBP 的去除受到 O₃ 浓度、电流强度以及初始 pH 的影响。O₃ 浓度越高, 初始 pH 越大, IBP 的去除率越高, 但两者超过一定范围后, 对 IBP 去除率的提升不明显。同样, 适当提高电流强度有利于 IBP 的去除, 但电流强度过高对 IBP 的去除有明显的抑制作用。

4) E-O₃-CFA 体系主要通过自由基路径氧化降解有机物, 降解过程中会产生 H₂O₂、·O₂⁻、·OH 等活性氧化物质, 其中 ·OH 起主导作用。

5) 与电化学氧化和 O₃ 氧化技术相比, 电化学-臭氧技术显著降低了水处理能耗, 运用 CFA 阴极使电化学-臭氧技术的水处理能耗进一步降低, 在溶液体积为 300 mL、IBP 初始浓度为 20 mg/L、O₃ 浓度为 16 mg/L、通入量为 0.2 L/min、电流强度为 300 mA 以及初始 pH 值约为 4.6 等运行条件下, E-O₃-CFA 体系的单位能耗为 2.49 kW·h/gTOC。

参考文献:

- [1] FERNÁNDEZ C, ALONSO C, BABI IN M M, et al. Ecotoxicological assessment of doxycycline in aged pig manure using multispecies soil systems [J]. Science of the Total Environment, 2004, 323(1/2/3): 63-69.
- [2] HAN S, CHOI K, KIM J, et al. Endocrine disruption and consequences of chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka (Oryzias latipes) and freshwater cladocerans Daphnia Magna and Moina macrocopa [J]. Aquatic Toxicology, 2010, 98(3): 256-264.
- [3] WANG L, YING G G, ZHAO J L, et al. Occurrence

- and risk assessment of acidic pharmaceuticals in the Yellow River, Hai River and Liao River of North China [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408 (16): 3139-3147.
- [4] 崔欣欣, 林志荣, 王会姣, 等. 基于穿透电极的 Electro-peroxone 技术降解布洛芬[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(4): 1619-1626.
- CUI X X, LIN Z R, WANG H J, et al. Effective degradation of ibuprofen by flow-through electro-peroxone process [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(4): 1619-1626. (in Chinese)
- [5] 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.
- [6] YUAN X J, XIE R L, ZHANG Q, et al. Oxygen functionalized graphitic carbon nitride as an efficient metal-free ozonation catalyst for atrazine removal: Performance and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 211: 823-831.
- [7] BONFANTE DE CARVALHO C, ESPINA DE FRANCO M, SOUZA F S, et al. Degradation of acid black 210 by advanced oxidative processes: O_3 and O_3/UV [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2018, 40 (5): 372-376.
- [8] ZIYLAN A, INCE N H. Catalytic ozonation of ibuprofen with ultrasound and Fe-based catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2015, 240: 2-8.
- [9] WANG H J, YUAN S, ZHAN J H, et al. Mechanisms of enhanced total organic carbon elimination from oxalic acid solutions by electro-peroxone process [J]. *Water Research*, 2015, 80: 20-29.
- [10] XIONG Z K, LAI B, YANG P. Insight into a highly efficient electrolysis-ozone process for N, N-dimethylacetamide degradation: Quantitative analysis of the role of catalytic ozonation, Fenton-like and peroxone reactions [J]. *Water Research*, 2018, 140: 12-23.
- [11] GUO Z, CAO H B, WANG Y X, et al. High activity of g-C₃N₄/multiwall carbon nanotube in catalytic ozonation promotes electro-peroxone process [J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 206-213.
- [12] GUO Z, ZHOU L B, CAO H B, et al. C₃N₄ - Mn/CNT composite as a heterogeneous catalyst in the electro-peroxone process for promoting the reaction between O_3 and H_2O_2 in acid solution [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(23): 6241-6251.
- [13] YUAN S, LI Z X, WANG Y J. Effective degradation of methylene blue by a novel electrochemically driven process [J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 29: 48-51.
- [14] SHIRVANIMOGHADDAM K, CZECH B, WIÅCEK A E, et al. Sustainable carbon microtube derived from cotton waste for environmental applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 1605-1616.
- [15] WAN Y Z, LIU P, YANG Z W, et al. Scalable synthesis of three-dimensional interconnected mesoporous TiO₂ nanotubes with ultra-large surface area [J]. *Acta Materialia*, 2015, 93: 138-143.
- [16] KOTCHEY G P, GAUGLER J A, KAPRALOV A A, et al. Effect of antioxidants on enzyme-catalysed biodegradation of carbon nanotubes [J]. *J Mater Chem B*, 2013, 1(3): 302-309.
- [17] KHATAEE A, SAJJADI S, HASANZADEH A, et al. One-step preparation of nanostructured martite catalyst and graphite electrode by glow discharge plasma for heterogeneous electro-Fenton like process [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 199: 31-45.
- [18] WU Z, CONG Y, ZHOU M, et al. -Nitrophenol abatement by the combination of electrocatalysis and activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 106(1): 83-90.
- [19] BOEHM H P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment [J]. *Carbon*, 2002, 40 (2): 145-149.
- [20] KISHIMOTO N, NAKAGAWA T, OKADA H, et al. Effect of separation of ozonation and electrolysis on effective use of ozone in ozone-electrolysis process [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2011, 33(6): 463-469.
- [21] YANG B, DENG J P, YU G, et al. Effective degradation of carbamazepine using a novel electro-peroxone process involving simultaneous electrochemical generation of ozone and hydrogen peroxide [J]. *Electrochemistry Communications*, 2018, 86: 26-29.
- [22] XIA G S, WANG Y J, WANG B, et al. The competition between cathodic oxygen and ozone reduction and its role in dictating the reaction mechanisms of an electro-peroxone process [J]. *Water*

- Research, 2017, 118: 26-38.
- [23] TOWNSHEND A. Standard potentials in aqueous solutions [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1987, 198: 333-334.
- [24] VON GUNTEN U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation [J]. *Water Research*, 2003, 37(7): 1443-1467.
- [25] 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.
- [26] VALDÉS H, SÁNCHEZ-POLO M, RIVERA-UTRILLA J, et al. Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon [J]. *Langmuir*, 2002, 18(6): 2111-2116.
- [27] KISHIMOTO N, MORITA Y, TSUNO H, et al. Advanced oxidation effect of ozonation combined with electrolysis [J]. *Water Research*, 2005, 39 (19): 4661-4672.
- [28] LIN A C, PANCHANGAM S C, CHANG C Y, et al. Removal of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate via ozonation under alkaline condition [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 243: 272-277.
- [29] ZHAO L, MA J, SUN Z Z, et al. Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 83(3/4): 256-264.
- [30] ENGWALL M A, PIGNATELLO J J, GRASSO D. Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction [J]. *Water Research*, 1999, 33(5): 1151-1158.
- [31] LI X, WANG Y J, YUAN S, et al. Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen by electro-peroxone process [J]. *Water Research*, 2014, 63: 81-93.
- [32] MÉNDEZ-ARRIAGA F, ESPLUGAS S, GIMÉNEZ J. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton [J]. *Water Research*, 2010, 44 (2): 589-595.
- [33] KUMAR A, KHAN M, ZENG X K, et al. Development of g-C₃N₄/TiO₂/Fe₃O₄ @ SiO₂ heterojunction via sol-gel route: a magnetically recyclable direct contact Z-scheme nanophotocatalyst for enhanced photocatalytic removal of ibuprofen from real sewage effluent under visible light [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 645-656.

(编辑 王秀玲)