

碳纤维材料电芬顿降解磺胺嘧啶的研究

王涵斌 王玉玲 王麒宇 吴勇 任亚琦
(成都工业学院材料与环境工程学院 四川 成都 611730)

【摘要】作为一种新型污染物, 抗生素废水的高效处理成为近年来备受关注的热点科研难题。电芬顿技术由于具有高氧化性、耗能小、处理磺胺嘧啶效率高、成本低、无污染的优点成为抗生素降解的优选方案之一。本文采用电芬顿技术, 通过改性的碳纤维材料来降解水中的磺胺嘧啶污染物, 并探讨了不同条件对降解效果的影响。

【关键词】电 Fenton 法; 抗生素; 纳米碳纤维; 石墨烯; 磺胺嘧啶

Abstract: As a new pollutant, the efficient treatment of antibiotic wastewater has become a hot research problem in recent years. Electro-fenton technology has become one of the preferred schemes for antibiotic degradation due to its advantages of high oxidation, low energy consumption, high efficiency, low cost and no pollution in sulfadiazine treatment. In this paper, sulfadiazine pollutants in water were degraded by modified carbon fiber materials using electro-fenton technology, and the influence of different conditions on degradation effect was discussed.

Key Words: Electro-Fenton; Antibiotics; Carbon nanofibers; Graphene; sulfadiazine

1 研究背景、目的及意义

抗生素对人类的疾病治疗有很大的作用, 提高了人类的生存率和存活率, 但是近年来显现出的抗生素环境污染问题在国内外引起极大的关注^[1]。2013年我国抗生素总使用量约为16.2吨, 其中53800吨通过各种污水进入环境中^[2], 同时畜禽废水、医药废水中也含有大量的抗生素^[3]。常规的生物降解方法对抗生素的效果不佳, 因此抗生素便作为一种新型污染物, 亟需继续寻找具有针对性的处理方法。

芬顿法是一种常用降解污染物的方法, 但是由于传统的芬顿法对溶液 pH 值要求较高、且需不断投入 H_2O_2 和 Fe^{2+} , 不仅成本偏高、物质利用率低, 同时会产生铁泥沉淀造成二次污染^[4]。电芬顿法可以有效避免上述问题, 在偏中性的环境下, 通过电催化氧还原的方法将氧气还原成双氧水, 继而被还原为氧化性极强的羟基自由基 ($\cdot OH$), 达到无选择性降解包括抗生素在内的有机污染物的目的。该方法可连续产生 $\cdot OH$, 避免了原料的大量投放和二次污染的产生, 成为非常具有应用潜力的降解抗生素的方法之一, 受到多方关注^[5-7]。

本文采用静电纺丝方法制备纳米碳纤维和石墨烯纤维, 并用于降解抗生素的研究。纳米碳纤维和石墨烯具有较大的比表面积、良好的导电率和优良的电催化氧还原性能, 同时成本低廉、环境友好, 在众多可选择的电芬顿催化剂中具有较大的优势。而通过表面官能团的改进, 也可进一步提升纳米碳纤维和石墨烯纤维的电芬顿催化性能。本文的研究将为电芬顿降解抗生素的催化剂选择提供新的思路和方法, 具有一定的应用前景。

2 材料制备及实验方法

2.1 材料制备

纳米碳纤维制备方法: 将聚丙烯腈 (PAN) 溶解于二甲基甲酰胺 (DMF) 中得到聚丙烯腈 (PAN) 浓度为 8% 的溶液, 再将溶液移动, 进入到带有平口针头的 20 ml 注射器内, 将其与高压电源的正极相连接, 把铝箔铺在玻璃板上, 接上地线将其作为接受装置。250℃ 预氧化 2h, 800℃ 下热处理 2h。

石墨烯制备方法: 将上述预氧化的纤维在 CH_4/H_2 的混合气氛中, 800℃ 煅烧 2h, 在碳纤维的表面生长出石墨烯片层。

采用化学气相沉积 (CVD) 法制备工艺, 先称取一定质

量的基底材料 (厚度约为 1 mm 的碳毡), 然后再将其放置于氧化铝锅炉 (耐高压) 内, 放入管式炉的中央, 再打开 Ar 气罐, 调节流量控制器和温度。

活化的纳米碳纤维和石墨烯纤维: 取适量的纳米碳纤维和石墨烯纤维片, 浸泡在 16 mol/L 的 HNO_3 溶液中, 常温下浸泡 24 h, 水洗、烘干后, 获得活化后的纳米碳纤维和石墨烯纤维。

电极制备: 将纤维材料切成 4 mm×5 mm 的小片, 并用 Nafion 溶液将小片粘在玻碳电极的表面。

2.2 实验方法

首先配制 1 mol/L 的 NaOH 溶液和 1 mol/L 的 HCl 溶液, 将磺胺嘧啶溶解在 NaOH 溶液中, 再用 HCl 溶液中和。称取 2.5 mg、5 mg、10 mg、20 mg 的磺胺嘧啶, 配制成 2.5 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L 的磺胺嘧啶溶液, 再通过液相色谱仪, 绘制出磺胺嘧啶的标准曲线。取相同体积的 20 mg/L 的磺胺嘧啶溶液和 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液混合作为电解溶液, 然后在玻碳电极上分别附着同面积的石墨烯和纳米碳纤维, 分别测出它们的循环伏安曲线。对溶液施加电压, 分别取出它们在初始时、10 分钟、20 分钟、30 分钟、60 分钟的电解溶液。对取出的溶液用液相色谱仪进行检测, 得到降解曲线。

3 实验结果与讨论

纳米碳纤维和石墨烯纤维的 SEM 图如图 1、2 所示。从图 1 纳米碳纤维的 SEM 照片中可看出: 纳米碳纤维的表面光滑无褶皱; 图 2 石墨烯纤维的 SEM 图片可看出: 石墨烯纤维的表面粗糙不平, 布满褶皱。

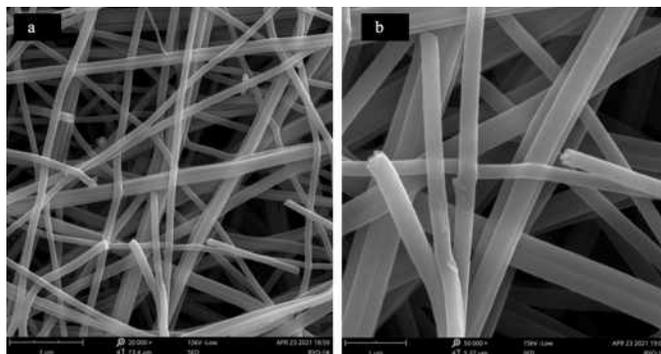


图1 纳米碳纤维的 SEM 照片: a) 放大 20000 倍, b) 放大 50000 倍

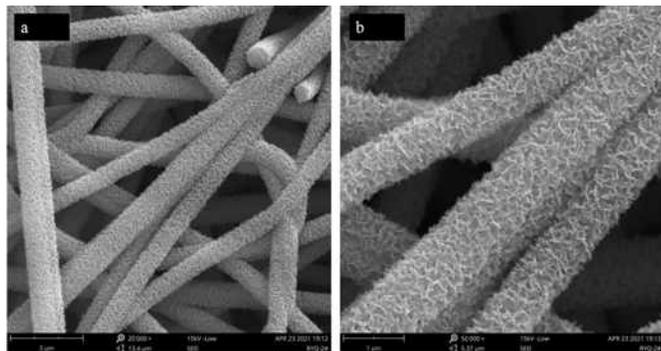


图2 石墨烯纤维的SEM图片: a) 放大20000倍, b) 放大50000倍

不同催化剂材料在氧气饱和的磺胺嘧啶溶液中的循环伏安(CV)曲线如图3所示。从图中可知,在硝酸中浸泡的纳米碳纤维材料具有更正的峰电位和更大的峰电流,表明此材料具有最好的氧还原特性。

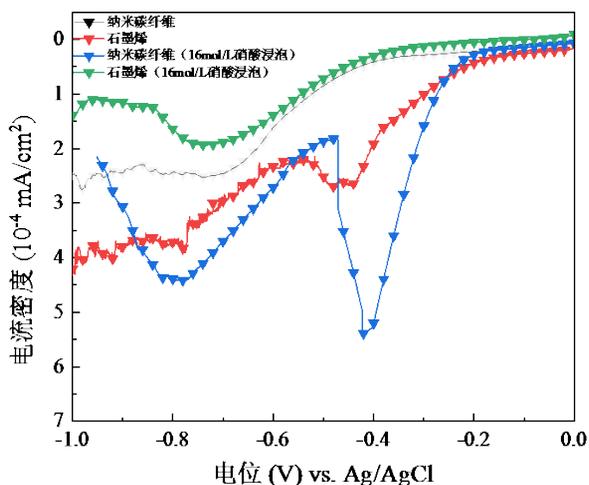


图3 不同材料对于磺胺嘧啶的CV曲线对比

采用液相色谱法定制磺胺嘧啶溶液的标准曲线,结果如图4所示。标准曲线呈线性,标准差为0.9953,表明曲线的精密度较高。

磺胺嘧啶标准曲线

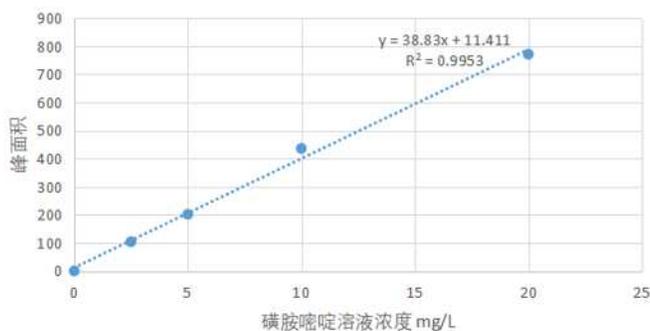


图4 磺胺嘧啶的标准曲线

各种催化剂材料在0.05XX FeSO4溶液中对磺胺嘧啶的降解曲线如图5所示。从图中可知,纳米碳纤维和石墨烯纤维的降解效率较低,1h后磺胺嘧啶的降解率只有不到4%,表明这两种材料的二电子氧还原选择性较差,且氧还原效率较低。相比之下,采用硝酸浸泡后的纳米碳纤维和石墨烯纤维的降解效果有所改善,这可能与硝酸浸泡后,材料表面的含氧官能团增多有关。值得注意的是,硝酸浸泡后的石墨烯

纤维表现出更好的抗生素降解效果,与CV曲线有所不同,这可能是由于硝酸浸泡后的石墨烯纤维虽然氧还原效果不是很理想,但二电子氧还原生成双氧水的选择性较强。

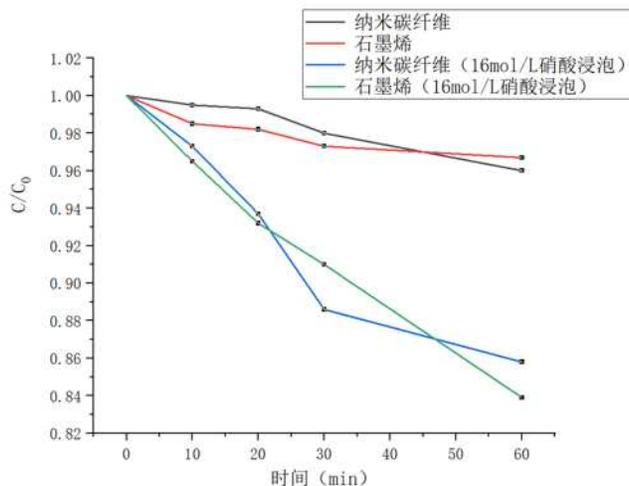


图5 纳米碳纤维、石墨烯对磺胺嘧啶的降解曲线

4 结论

本文通过自制的纳米碳纤维和石墨烯纤维,采用电Fenton技术来降解磺胺嘧啶,结果发现无改良时石墨烯和纳米碳纤维降解磺胺嘧啶的效果差,而用16mol/L的浓硝酸浸泡纳米碳纤维和石墨烯纤维,使其表面得到改良,从而使磺胺嘧啶的降解效果得到较大程度的提升。

参考文献:

- [1] 周启星, 罗义, 王美娥. 抗生素的环境残留、生态毒性及抗性基因污染 [J]. 生态毒理学报, 2007 (03): 243-251.
- [2] 应光国. 中国抗生素使用与流域污染 [C]// 中国化学会第30届学术年会摘要集-第二十六分会: 环境化学, 2016: 144.
- [3] 王自忠, 赵海谦, 王秋实, 等. 基于SR-AOPs处理抗生素废水研究进展 [J]. 工业用水与废水, 2021, 52 (05): 6-10.
- [4] 韩帅帅, 王忠华, 赵海谦, 等. 电芬顿体系H2O2生成的促进方法研究现状及展望 [J]. 能源化工, 2021, 42 (04): 20-24.
- [5] CHEN S, TANG L, FENG H P, et al. Carbon felt cathodes for electro-Fenton process to remove tetracycline via synergistic adsorption and degradation [J]. Science of the Total Environment, 2019, 670: 921-931.
- [6] 班福忱, 戴美月. 电芬顿技术的研究现状和进展 [J]. 建筑与预算, 2016 (11): 38-41.
- [7] 尹玉玲, 肖羽堂, 朱莹佳. 电Fenton法处理难降解废水的研究进展 [J]. 水处理技术, 2009, 35 (3): 5-9, 17.

课题项目: 四川省大学生创新创业训练计划项目 (S202111116070)

作者简介:

王涵斌, 1999年8月, 女, 汉族, 四川中江, 大学在读, 污水处理, 成都工业学院。