

•高级氧化技术在新污染物治理中的未来•

DOI:10.15961/j.jsuese.202300498



本刊网刊

基于蓝藻生物炭粒子电极的3维电化学系统对磺胺甲恶唑的降解

张 晴¹, 赵丽娜¹, 蒋 欣¹, 边 博², 杨维本¹, 赵俭波³, 杨 朕^{1*}

(1.南京师范大学材料与化学科学学院, 江苏南京 210023; 2.南京师范大学环境学院, 江苏南京 210023; 3.塔里木大学生命科学学院, 新疆阿拉尔 843300)

摘要: 遵循“以废治废”理念, 以机械打捞后的太湖蓝藻这一典型固废为原料, 采用高温热解和酸/碱处理的方法制备了环境友好的蓝藻基生物炭, 并将其作为3维电化学系统(3DES)中的粒子电极, 用于高效催化氧化降解去除水中的典型抗生素磺胺甲恶唑(SMX)。经过热解及酸/碱改性后, 生物炭更大的比表面积和更丰富的孔道结构提高了SMX在粒子电极表面的富集能力; 而蓝藻中原有的铁、氮等元素掺杂在热解生物炭中有效提高了体系中活性氧物种的产生量, 使得体系对SMX的去除率和矿化率均显著提高。在最佳制备和运行条件下(粒子电极制备条件: 700 °C热解和碱改性; 3DES运行条件: 电流600 mA、溶液pH为6、粒子电极用量1.00 g/L、水流速300 mL/min、电解质Na₂SO₄浓度50 mmol/L), SMX在120 min内去除率可达96%以上; 6 h后, 水体总有机碳(TOC)去除率可达94%。机理研究表明, 3DES中, SMX降解的间接氧化作用(占比84.32%)大于直接氧化作用(占比15.68%); 间接氧化中, HO·和SO₄⁻在体系中均被检出, 但是, 未检测出超氧自由基和单线态氧; 而相较于SO₄⁻, HO·对SMX的降解占主导地位(间接氧化中HO·占比87.31%)。在连续循环使用6次后, 3DES对SMX的去除效率仍能保持在85%以上。研究结果为基于蓝藻生物炭粒子电极的3DES在水处理领域的应用提供了技术支撑和理论依据。

关键词: 蓝藻基粒子电极; 3维电化学系统; 抗生素; 降解; 生物炭

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 2096-3246(2024)04-0024-11

源自制药、医疗、畜禽养殖等行业的抗生素废水具有有机污染负荷高、污染物难降解、生物毒性大等特点^[1-3]。在种类众多的抗生素中, 具有广谱杀菌作用的磺胺甲恶唑(SMX)被广泛应用。水中低剂量的SMX即可对人体健康构成严重威胁^[4]。开发高效的SMX降解技术具有重要意义。

近年来, 高级氧化技术(AOPs)在降解水中抗生素方面取得了很多进展^[5-7]。其中的电化学氧化技术具有污染物降解效率高、无二次污染、操作简便等优点^[8-10]。与传统2维电化学系统(2DES)相比, 3维电化学系统(3DES)在2DES的阴阳极中间添加了粒子电极, 在合适的电流条件下, 粒子电极受到电场极化

作用转化为带电微电极, 可作为独立的电解电极^[11], 极大缩短传质距离, 增大电极表面积与污染物降解的活性位点, 提高整个过程中通过极化作用使粒子电极转化为带电微电极的电流高利用效率^[12]。在3DES中, 粒子电极的选择很大程度上决定了整个系统的污染物降解性能。

碳材料是一种很有应用潜力的粒子电极。Zhang等^[13]研究发现, 在颗粒活性炭粒子电极上, 吸附和电氧化对诺氟沙星的降解表现出高协同(57%)作用; Liu等^[14]将生物炭引入电解体系, 实现硝基苯在80 min内完全降解; 此外, 活性炭纤维^[15-16]、炭气凝胶^[16]和石墨^[17]等也可作为高效的粒子电极。

收稿日期:2023-07-02 修回日期:2023-09-12 网络出版日期:2023-10-10

基金项目:国家自然科学基金项目(51978341); 新疆生产建设兵团新疆重点研发项目(2022DB025); 江苏省生态环境科研项目(2022003); 江苏省“青蓝工程”优秀青年骨干教师项目; 教育部产学研协同育人项目(220602905023838)

作者简介:张 晴(1999—), 女, 硕士生。研究方向:电化学氧化去除有机污染物。E-mail: 1761700328@qq.com

*通信作者:杨 朕, 教授, E-mail: yangzhen@njnu.edu.cn

蓝藻是一种典型的水生生物,具有生长周期短、繁殖快等特点,易引发水华现象,影响水生态系统平衡^[18]。以太湖为例,蓝藻爆发期(每年4—11月)内,水中溶解氧大幅降低,水体自净能力显著下降;此外,蓝藻产生的大量藻毒素还会对用水安全带来极大风险。目前,机械化打捞是清理太湖蓝藻最常用的方式,但打捞后的蓝藻若不进一步妥善处置,其环境风险仍然存在。作为典型生物质,将蓝藻热解炭化制备多孔生物炭并用于3DES体系,可能是一种将其进行减量化、无害化和资源化处理,实现“以废治废”的有效手段:一方面,生物炭的高比表面积和孔道结构丰富的特点可大幅增加有机污染物(如抗生素)在粒子电极表面的富集,提高电催化氧化速率;另一方面,蓝藻本身含有的铁、氮等元素,在热解处理后,铁、氮等在碳基材料中的掺杂结构还可能提高粒子电极产生活性氧物种(ROS),如HO[·]的能力^[19],并进一步强化对水中有机污染物的去除性能。

上述假设为利用蓝藻这一典型固废来解决抗生素水污染问题提供了一种新的可能性,然而,目前相关研究还较为鲜见。为此,本文通过直接热解和酸/碱改性处理首先制备了系列蓝藻生物炭粒子电极;系统研究了粒子电极的制备条件(热解温度、酸碱改性条件等)和3DES运行工艺参数(电流、pH、粒子电极质量、流速、电解质浓度等)对SMX降解性能的影响;在最优条件下,考察了基于蓝藻生物炭粒子电极的3DES运行稳定性;最后,探索了体系中SMX降解的机理,并提出了SMX降解的可能路径。

1 材料与方法

1.1 实验材料

蓝藻取自江苏宜兴市江苏环工太湖生态科技有限公司藻水分离站(经度:116.32°E;纬度:39.99°N),取样时间为2022年6月。将经自来水洗净的蓝藻样品在40℃真空烘箱中干燥48 h后,在玛瑙研钵中研磨成粉末备用。SMX(纯度>98%)及其他试剂购自阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 蓝藻生物炭粒子电极的制备

热解处理:将装有蓝藻粉的石英舟置于管式炉中,在N₂气氛下以5℃/min升温到设定热解温度后,保持2 h;冷却后,用去离子水洗涤所得生物炭,并在40℃真空烘箱中干燥48 h,将其在玛瑙研钵中研磨备用。所得蓝藻基生物炭粒子电极命名为CPE-*T*(*T*为热解温度)。

酸/碱改性处理:将12 g CPE-*T*溶于200 mL 2 mol/L KOH溶液中,在室温条件下混合搅拌24 h,用去离子

水洗至上清液为中性条件(pH=6.8~7.2),在40℃真空烘箱干燥48 h,所得的碱改性生物炭命名为KCPE-*T*;将12 g CPE-*T*溶于150 mL 14% H₃PO₄溶液中,在室温条件下混合搅拌24 h,用去离子水洗至上清液为中性条件(pH=6.8~7.2),40℃真空烘箱干燥48 h,所得的酸改性生物炭命名为PCPE-*T*。

1.3 SMX降解实验

抗生素降解实验在图1所示的流动电化学降解反应器中进行。阳极为Si/BDD电极(80 mm×80 mm×1.3 mm,上海静安生物科技有限公司),阴极为相同尺寸的不锈钢,阳极与阴极间的距离为3.5 cm。2DES仅配备了上述阳极和阴极;而在3DES中,阳极和阴极之间填充了生物炭粒子电极,反应器的总体积为500 cm³,3D填充层的总体积约为150 cm³,占总体积的30%。BDD阳极位于反应器底部,水流沿阳极向阴极方向循环,阳极和阴极之间连接直流电源(LP305DA,深圳电子科技有限公司)。

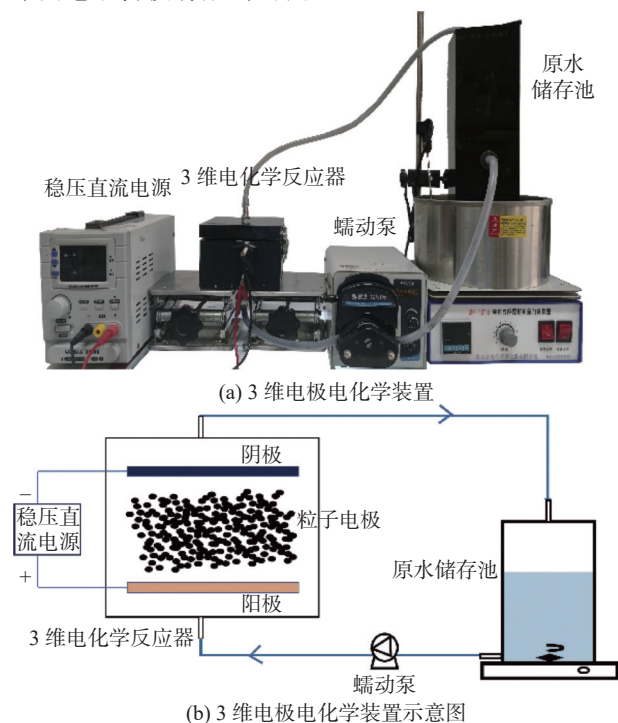


图1 3维电极电化学装置实物和示意图

Fig. 1 Photo and scheme of the 3D electrode electrochemical reactor

以2.5 L初始浓度为10 mg/L的SMX溶液为原始水样,粒子电极投加量为0.25~1.25 g/L,电解质Na₂SO₄溶液的浓度为20~60 mmol/L,用H₂SO₄和NaOH调节初始pH为2~10,流速为150~350 mL/min,采用批处理模式进行工艺参数优化实验。用300~700 mA恒流电解水体120 min,定期取样分析。水温利用图1(a)中的恒温水浴搅拌器维持在25℃。在通

电前,平板电极和粒子电极均已达吸附饱和。所有实验均重复3次,结果以平均值表示。

1.4 分析和表征

采用粒度分析仪(Malvern Mastersizer 3000)测定粒子电极的粒度及粒度分布;采用扫描电镜(SEM, Hitachi Regulus 8100)和能量色散光谱仪(EDX, JED 2300)观察粒子电极的表面形貌;采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS, Agilent 7700)测定金属浓度;采用元素分析仪(EA)分析样品的元素组成;在77 K条件下,用 N_2 吸附-解吸实验测量BET比表面积和孔径分布(ASAP240);用总有机碳分析仪(Multi N/C 3100/1)测定溶液的总有机碳(TOC);羟基自由基($HO\cdot$)含量采用对苯二甲酸(TA)荧光法(F96s, 上海)测定。TA是一种具有高还原电位($E = 2.76 \text{ V/SHE}$)的选择性极强的 $HO\cdot$ 探针,高活性的TA能特异性捕获 $HO\cdot$ 形成荧光的2-羟基对苯二甲酸(TAOH)(激发波长 $\lambda_{ex} = 315 \text{ nm}$,发射波长 $\lambda_{em} = 425 \text{ nm}$),荧光强度与 $HO\cdot$ 的量成正比。采用配有C18柱的高效液相色谱(HPLC),在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、紫外检测波长为 270 nm 条件下测定溶液中SMX的浓度。流动相为甲醇(45%)和0.1%甲酸水溶液(55%),流速为 1 mL/min ,进样量为 $10 \mu\text{L}$ 。

通过拟1阶动力学模型拟合得到SMX的表观降解速率常数(k_{obs} ,单位 min^{-1}),如式(1)所示:

$$k_{obs} = \ln(C_0/C_t)/t \quad (1)$$

式中, C_0 为SMX初始浓度, C_t 为 t 时刻的SMX浓度。

以 0.1 mol/L 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)和2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)溶液作为自旋俘获剂,采用电子顺磁共振仪(EPR, Hitachi JES FA200)检测体系中的ROS类型。空白对照组和加入自由基清除剂(MeOH和TBA)对应的准一级动力学常数分别计算为 k 、 k_{MeOH} 和 k_{TBA} 。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $HO\cdot$ 和直接电子转移对SMX去除的贡献率可由式(2)~(4)求得。

$$\lambda_{HO\cdot} = (k - k_{\text{TBA}})/k \times 100\% \quad (2)$$

$$\lambda_{\text{SO}_4^{\cdot-}} = (k_{\text{TBA}} - k_{\text{MeOH}})/k \times 100\% \quad (3)$$

$$\lambda_{\text{DET}} = (1 - \lambda_{HO\cdot} - \lambda_{\text{SO}_4^{\cdot-}}) \times 100\% \quad (4)$$

式(2)~(4)中, $\lambda_{HO\cdot}$ 、 $\lambda_{\text{SO}_4^{\cdot-}}$ 、 λ_{DET} 分别是 $HO\cdot$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和直接电子转移对SMX降解去除的贡献率。

2 结果与讨论

2.1 蓝藻基生物炭粒子电极制备条件优化

不同热解温度和改性条件下制备的蓝藻基粒子电极降解SMX的性能如图2所示。误差棒表示3次重复实验的标准偏差。

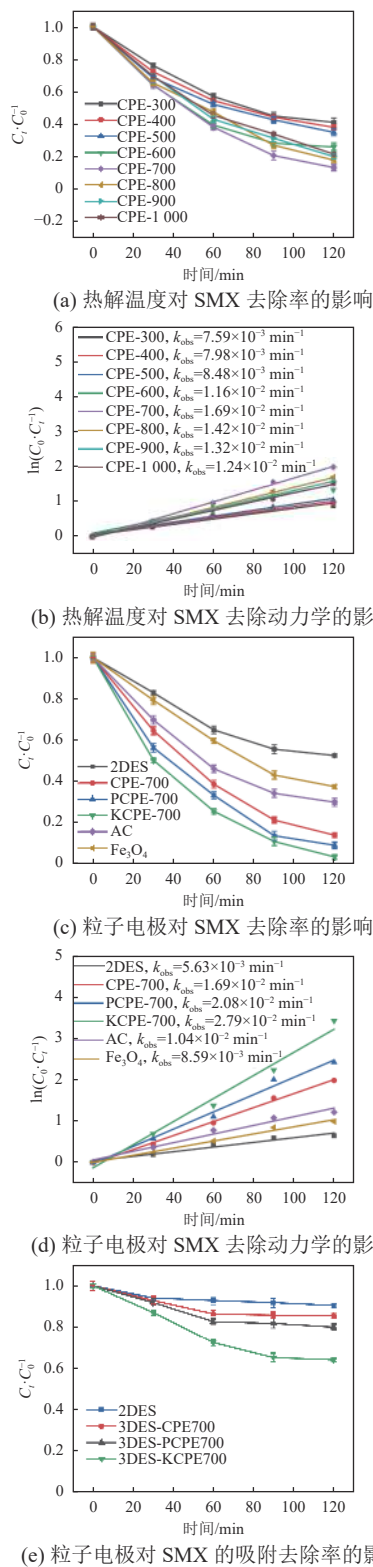


图2 不同热解温度和改性条件下制备的蓝藻基粒子电极降解SMX的性能

Fig. 2 Degradation performance of SMX by cyanobacteria-based particle electrodes prepared at different pyrolysis temperatures and modified conditions

由图2(a)可知,700 °C热解条件对SMX的去除效率最好,120 min内去除率可达86.13%。在300~700 °C

范围内,随热解温度升高,SMX去除效率逐渐提高,是因为在较高的热解温度下,所形成的有效催化位点更分散,有利于污染物在催化位点上充分暴露^[20]。然而,随着热解温度进一步提升至1 000 ℃,催化性能并未进一步提高,去除率反而有所下降,可能是因为碳基体结构在高温下被破坏^[20]。由图2(b)可知,CPE-700的拟一级速率常数最高,反应速率最快,因此选择CPE-700进行后续改性处理。

由图2(c)和(d)可知,经酸、碱改性后,体系对SMX的去除率比改性前分别提高了1.23和1.65倍,即在生物炭制造成本小幅增加(酸、碱改性分别提升25.0%和8.3%)的代价下,其对污染物的去除性能大幅提升。此外,无论是与2DES相比,还是与采用工业活性炭或Fe₃O₄颗粒作为粒子电极的3DES相比,采用碱改性KCPE-700作为粒子电极的3DES体系大幅提高了SMX的去除率和速率常数:120 min内,KCPE-700体系对SMX的去除率可达96%以上;与2DES、工业活性炭和Fe₃O₄体系相比,KCPE-700体系的去除速率分别提高了4.95、2.67、3.24倍。需要明确的是,所有实验在通电前,平板电极和粒子电极均已达吸附饱和。由图2(e)可知,阴极板和阳极板对SMX的吸附率

在10%以下,可以忽略不计,与其相比,热解处理后的粒子电极会提高对SMX的吸附率,尤其是碱改性处理,120 min内对SMX的去除率可达到35.61%,这是因为大量被焦油堵塞的孔隙可以被KOH疏通^[21],形成较大比表面积与孔体积。但在后续通电后,SMX的去除率可达到96%以上。由此可见,相较于吸附作用,电催化氧化作用对SMX的去除占主导地位。

2.2 蓝藻基生物炭粒子电极的表征

采用粒度分析测定KCPE-700的粒度分布,结果如图3(a)所示,粒径主要集中在20~120 μm,直径300 μm以上的颗粒很少。由图3(b)~(c)的扫描电镜图像可知,与原始蓝藻粉相比,热解处理后的生物炭的表面粗糙度显著增加。EDX映射图(图3(d)~(e))表明,C、N、O和Fe元素均匀分布于热解生物炭中。不同蓝藻生物炭的比表面积和孔体积见表1, S_{BET} 、 S_{mic} 和 S_{mes} 分别为生物炭的比表面积、微孔比表面积和介孔比表面积, V_{total} 、 V_{mic} 和 V_{mes} 分别为生物炭的孔体积、微孔孔体积和介孔孔体积。由表1可知,热解和酸碱改性后的蓝藻生物炭的微孔和介孔比表面积及孔体积均显著增大,有利于提升生物炭催化位点的利用效率^[22-23]。各元素的含量详见表2。

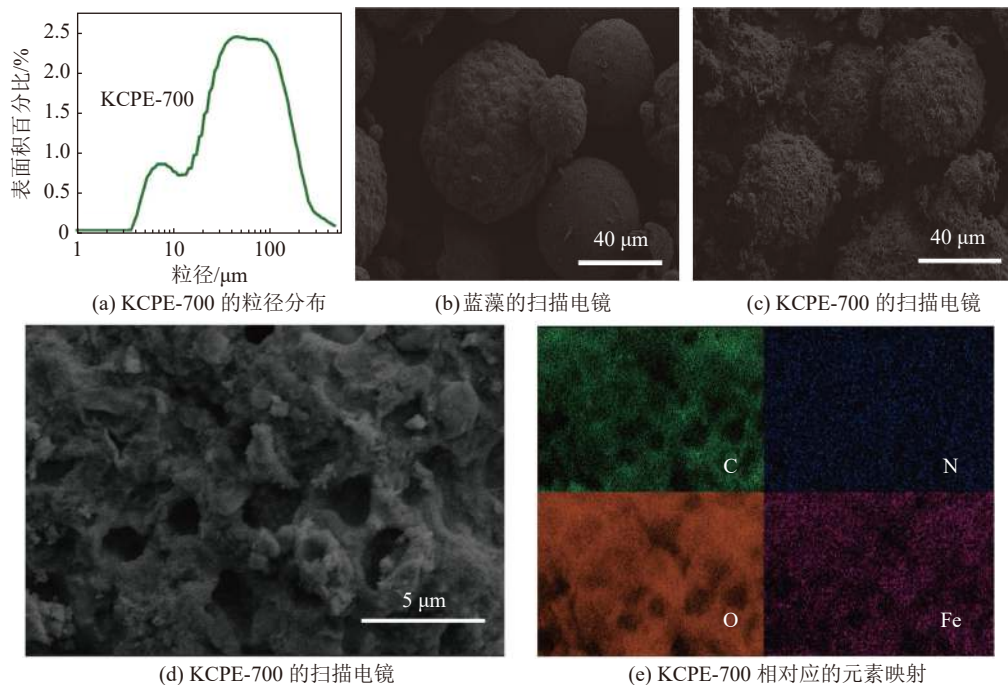


图3 不同样品的粒径分布、扫描电镜及对应的EDX元素映射

Fig. 3 Particle size distribution curve, SEM images and corresponding EDX elemental mappings of different samples
表1 不同蓝藻生物炭的比表面积和孔体积

Tab. 1 BET surface areas and pore volumes of different cyanobacteria-based biochar

蓝藻生物炭	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{mic}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{mes}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{total}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{mic}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{mes}/(cm^3 \cdot g^{-1})$
Cyanobacteria	5.330	0	5.330	0.043	0	0.043
CPE-700	122.300	71.48	50.850	0.073	0.037	0.036
PCPE-700	320.000	253.40	66.600	0.274	0.115	0.159
KCPE-700	337.400	257.40	79.980	0.301	0.120	0.181

表 2 不同蓝藻生物炭的主要元素质量占比

Tab. 2 Contents of main elements in different cyanobacteria-based biochar

蓝藻生物炭	O	N	C	Fe
Cyanobacteria	46.0	8.29	37.7	0.45
CPE-700	27.3	5.37	62.2	0.67
PCPE-700	29.2	7.29	57.3	0.78
KCPE-700	40.7	6.14	44.3	0.71

2.3 3DES运行工艺条件优化

电流强度是3DES中最重要的运行参数之一。粒子电极在合适的电流强度下发生极化,形成的微电

极既可增强对污染物的吸附作用,也可以强化氧化作用,促进有机物的降解^[24-25]。不同工艺运行参数对SMX去除性能的影响如图4所示。

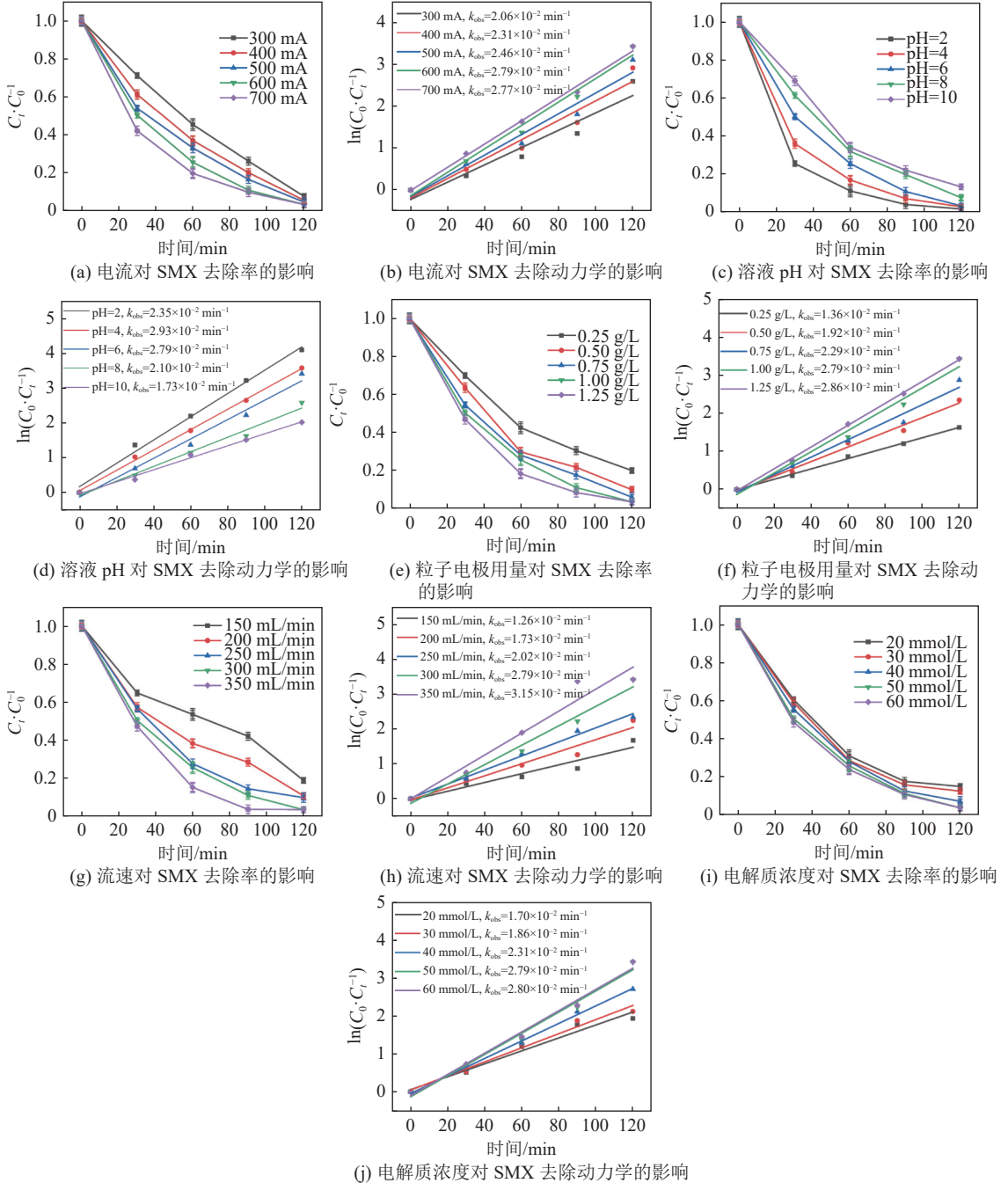


图 4 不同工艺运行参数对 SMX 去除性能的影响

Fig. 4 Effects of different operation parameters on the removal of SMX

由图4(a)~(b)可知,随着电流值增加,SMX去除率和去除速率均相应增加。然而,电流值过高不仅会增大体系能量消耗,还可能在实际水处理工程运行时带来安全隐患。当电流从600 mA提升至700 mA时,污染物去除率和去除速率的提升量已十分有限。因此,在后续其他参数的优化中,电流均选择在600 mA条件下进行。

溶液pH值也是影响电化学水处理体系的重要因素。如图4(c)~(d)所示,SMX的去除率随pH的降低而增加。酸性条件对SMX的去除最有利:主要的氧化性物种($\text{HO}\cdot$)在低pH下具有更高的氧化电位;同时,更高的 H^+ 浓度也有利于生物炭上铁离子催化类芬顿反应产生更多的 $\text{HO}\cdot$ 。在碱性环境下,析氧反应增强,阳极直接氧化效率降低^[26]。但在电催化降解120 min后,体系在近中性条件下(pH=6)的去除率也能达到和在酸性条件下(pH=2或4)同样的水平。考虑到初始水体的pH值为6左右,后续无需调节该水体的pH即可进行实验。

粒子电极用量对SMX去除性能的影响如图4(e)~(f)所示。当粒子电极用量增大时,SMX去除率和去除性能也均有所提高。当粒子电极用量增加到1.00 g/L

时,SMX去除率达96.70%。后续进一步增加用量不会显著提升SMX去除率。因此,粒子电极用量选择为1.00 g/L。

如图4(g)~(h)所示,流速增大后,水流过粒子电极的频率变快,单位时间内与粒子电极的接触次数变多,SMX的去除率和去除速率均有所增长。当流速从300 mL/min增大至350 mL/min时,去除效率不再进一步增大。考虑到能耗,选择300 mL/min作为最佳流速。

如图4(i)~(j)所示,电解质(Na_2SO_4)的浓度增大也有利于体系对SMX去除性能的提升。这是因为,电解质浓度的提升有效降低了体系的阻抗。从效率和经济性双重因素考虑,选择50 mmol/L的电解质浓度最为合理。

综上,采用KCPE-700作为粒子电极的3DES的优化运行工艺条件参数为:电流600 mA、溶液pH为6、粒子电极用量1.00 g/L、水流速300 mL/min、电解质 Na_2SO_4 浓度50 mmol/L。

2.4 SMX降解机理

ROS(如 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}\cdot$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$)和直接电子转移可能是KCPE-700系统中SMX被降解去除的原因^[27-32]。为识别反应过程中的ROS,开展了原位EPR测试如图5所示。由图5(a)~(b)可知,在体系中直接

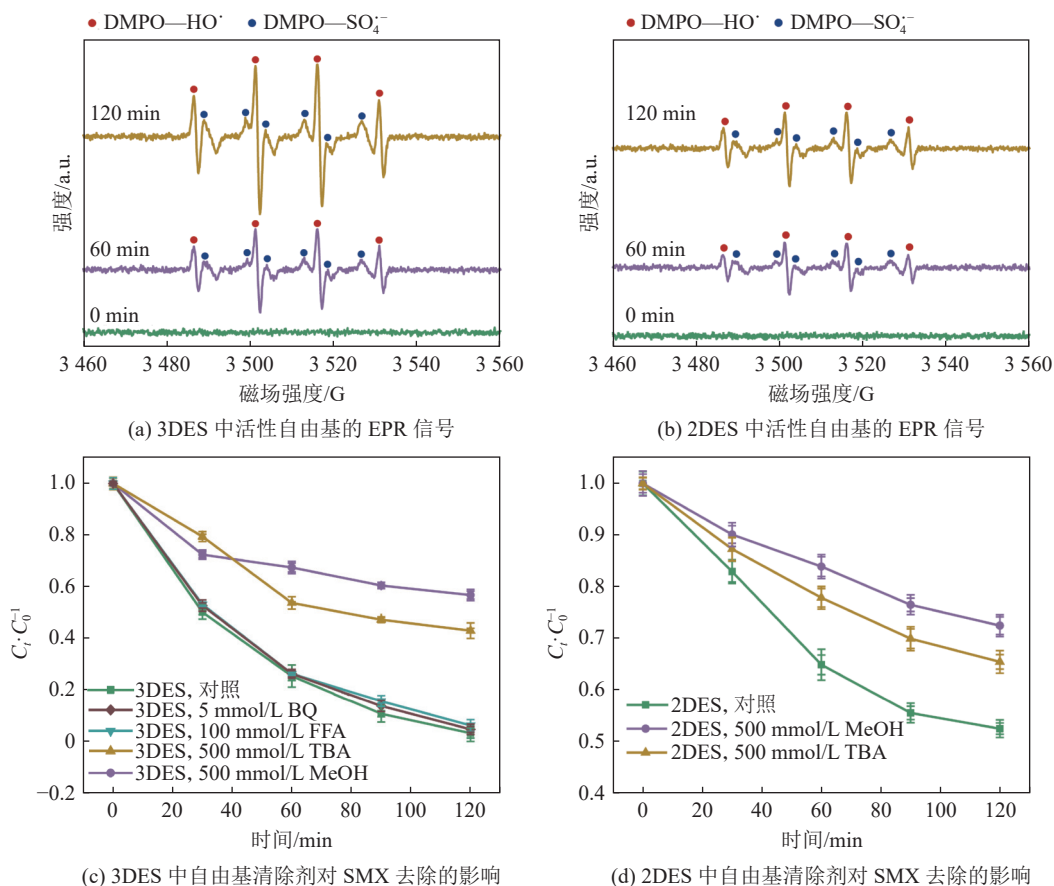


图5 3DES和2DES中活性自由基的电EPR信号和添加了自由基清除剂时对SMX的降解性能

Fig. 5 EPR trapping signals of reactive radicals and Free radical quenching results in 3DES and 2DES

观察到了DMPO—SO₄⁻、DMPO—HO·加合物的特征信号,但并未发现强度比为1:1:1:1的DMPO—O₂⁻特征峰。同样地,在添加了TEMP的体系中,强度比为1:1:1的TEMP—¹O₂的特征峰也未观测到。这些结果表明,该体系中只存在HO·和SO₄⁻的贡献。通过对比发现,在相同运行条件下,3DES中上述特征信号的响应值明显高于2DES。进一步通过向体系中添加自由基清除剂,定量探究了SO₄⁻和HO·对体系中SMX降解的贡献。图5(c)的结果显示,添加糠醇(FFA, ¹O₂的清除剂)和对苯醌(BQ, O₂⁻的清除剂)时,对SMX去除率的影响均可忽略不计,再次验证了该系统中SMX降解不依赖于¹O₂和O₂⁻。与之形成对比的是,添加叔丁醇(TBA, HO·的清除剂)和甲醇(MeOH, SO₄⁻和HO·的清除剂)均造成SMX去除率大幅降低,表明SO₄⁻和HO·对SMX的去除发挥了重要作用。其中,SO₄⁻由电解质SO₄²⁻在阳极失去电子得到(式(5));HO·的来源则分为两种,一是H₂O在阳极失去电子得到(式(6)),二是在粒子电极阴极上产生的H₂O₂通过间接氧化分解产生(式(7)~(9))。

表 3 2DES和3DES中间接氧化和直接氧化的相对贡献

Tab. 3 Relative contribution of indirect and direct oxidation in 2DES and 3DES

电化学系统	k/min^{-1}	$k_{\text{TBA}}/\text{min}^{-1}$	$k_{\text{MeOH}}/\text{min}^{-1}$	$\lambda_{\text{HO}\cdot}/\%$	$\lambda_{\text{SO}_4^-}/\%$	$\lambda_{\text{DET}}/\%$
3DES	0.02786	0.00735	0.00437	73.62	10.70	15.68
2DES	0.00563	0.00356	0.00269	36.77	15.45	47.78

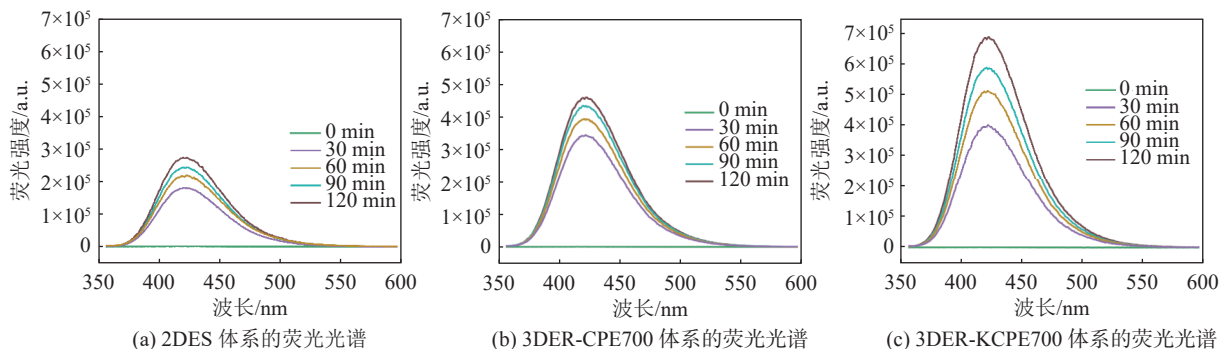
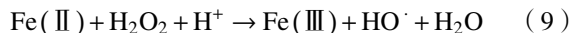
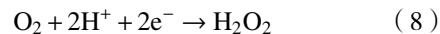
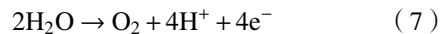
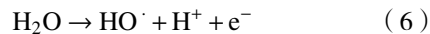
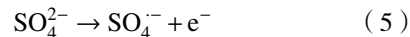


图 6 TAOH在2DER、3DER-CPE700和3DER-KCPE700体系中的荧光发射光谱强度变化

Fig. 6 Changes of fluorescence emission spectra of TAOH in 2DER, 3DER-CPE700 and 3DER-KCPE700

最后,为评估优化后的3DES体系对污染物的矿化程度,研究了处理过程中水体TOC的变化情况(图8(a))。结果显示,反应6 h后,水体TOC去除率达94.31%。这说明优化的3DES体系对SMX具有较好的矿化能力。进一步探究了采用蓝藻生物炭粒子电极的3DES的运行稳定性,结果如图8(b)~(c)所示,在历经6个循环后,体系对SMX的去除率仍保持在85%以上;每次使用后,铁离子的浸出量均低于0.015 mg/L,远小于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)^[34]中规定的限值(0.3 mg/L),表明铁离子逸出造成二次污染的风险很小;此外,6次循环使用过程中,铁离子



根据图5(c)~(d)计算出的SMX去除速率常数,并依据式(2)~(4)定量计算出间接氧化和直接氧化的相对贡献,结果见表3。在2DES和3DES中,间接氧化均起到了主导作用。其中,3DES中间接氧化的贡献显著增大,且HO·对污染物的降解贡献比SO₄⁻更大。图6为3种体系中TAOH的荧光强度,3DER-KCPE700产生的HO·最多,其次是3DER-CPE700和2DER,表明蓝藻基生物炭为粒子电极显著增大了HO·的产生量。据此,结合已有研究^[33],SMX在采用了蓝藻生物炭粒子电极的3DES体系中的降解路径和降解过程可归纳如图7所示。

的累积浸出量占粒子电极中总铁元素含量的比例不到1%,表明该体系经6次循环后,不会因为铁离子逸出而影响粒子电极的后续使用性能。当然,在进行更长时间循环使用后,若3DES对SMX的去除效率明显下降,可用NaOH的乙醇-水溶液对其浸泡洗涤,以除掉吸附在材料上的污染物和其他杂质;同时,若铁含量在长期运行后大幅下降,则需重新浸泡铁盐以增强改性生物炭的铁负载量。

图8(d)为优化建立的3DES对水中其他常见药物(诺氟沙星NOR、盐酸四环素TC、双氯芬酸DCF)的去除效果,可以看出,运行2 h后,水中药物含量均明

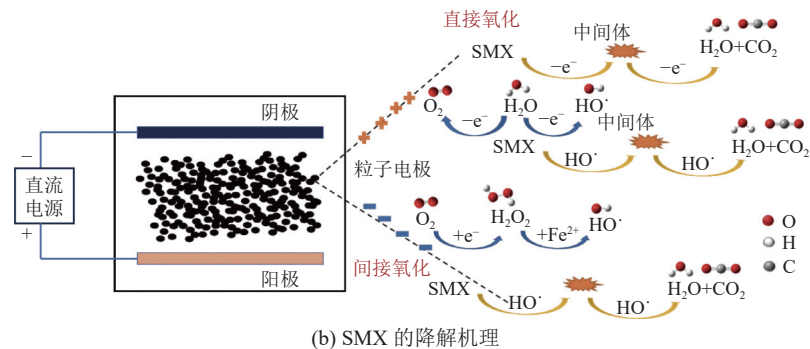
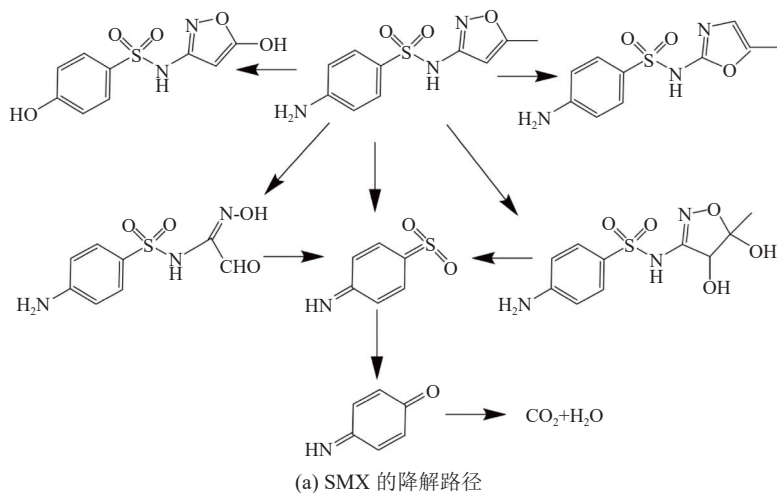


图 7 SMX 的降解路径及机理

Fig. 7 Pathways and mechanism of SMX degradation

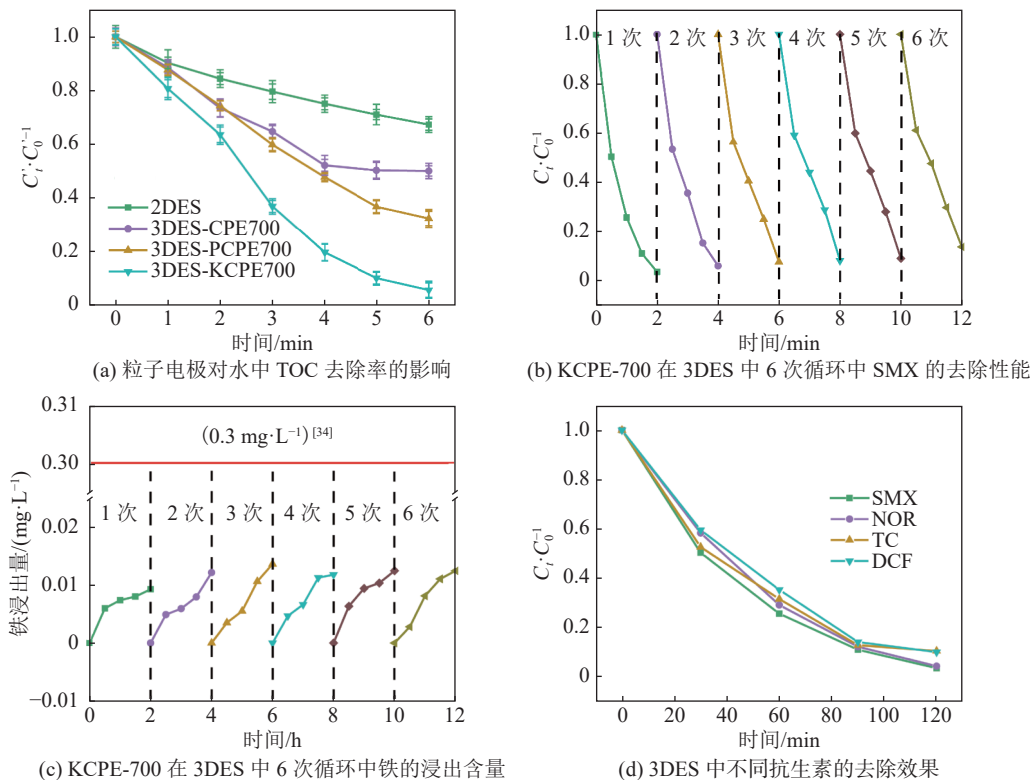


图 8 3DES 的 TOC 去除性能、多次运行稳定性及对不同药物污染物的去除能力

Fig. 8 TOC removal performance, stability in 6 cycles of running and removal of different contaminants in 3DES

显下降,达到90%以上的去除率,表明该3DES体系对抗生素的去除具有较好的普适性。

3 结 论

1)通过热解和碱改性处理后,蓝藻生物炭的比表面积和孔体积均显著增大。在采用KCPE-700作为粒子电极的3DES中,在最佳运行工艺条件下(电流:600 mA;pH=6;KCPE用量:1.00 g/L;流速:300 mL/min;电解质Na₂SO₄浓度:50 mmol/L),120 min内SMX的去除率可达96%以上,反应6 h后,TOC去除率可达94.31%。

2)机理研究表明,SMX降解的间接氧化作用(占比84.32%)大于直接氧化作用(占比15.68%),间接氧化中HO·(占比87.31%)占主导作用。在最优条件下热解制备的蓝藻基生物炭3维粒子电极可显著提高体系中HO·的产生量。

3)经过6次循环实验后,SMX去除效率仍可保持在85%之上,表明该体系具有较好的运行稳定性。

应注意的是,本文的循环使用次数仅6次,从实用性的角度考虑,更长时间3DES的运行实验及有关粒子电极再生可行性(若长期运行后性能大幅下降)的评估,将在后续的工作中开展。

参考文献:

[1] Liguori K, Keenum I, Davis B C, et al. Antimicrobial resistance monitoring of water environments: A framework for standardized methods and quality control[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(13): 9149–9160.

[2] Ginn O, Tank J L, Badilla-Aguilar A, et al. Persistence of antibiotic resistance genes varies with particle size and substrate conditions in recirculating streams[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(24): 8902–8910.

[3] Ahmed Y, Zhong Jiexi, Wang Zhiliang, et al. Simultaneous removal of antibiotic resistant bacteria, antibiotic resistance genes, and micropollutants by FeS₂@GO-based heterogeneous photo-Fenton process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(21): 15156–15166.

[4] Wang Yanping, Zhou Chengzhi, Wu Jinhua, et al. Insights into the electrochemical degradation of sulfamethoxazole and its metabolite by Ti/SnO₂-Sb/Er-PbO₂ anode[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(10): 2673–2677.

[5] Qi Zhenlian, Li Guiying, Wang Miao, et al. Photoelectrocatalytic inactivation mechanism of *E. coli* DH5 α (TET) and synergistic degradation of corresponding antibiotics in water[J]. *Water Research*, 2022, 215: 118240.

[6] Xie Jiangzhou, Zhang Changyong, David Waite T. Integrated flow anodic oxidation and ultrafiltration system for continu-

ous defluorination of perfluorooctanoic acid(PFOA)[J]. *Water Research*, 2022, 216: 118319.

[7] Li Meng, Jin Yuting, Yan Jianfang, et al. Exploration of perfluorooctane sulfonate degradation properties and mechanism via electron-transfer dominated radical process[J]. *Water Research*, 2022, 215: 118259.

[8] Baptista-Pires L, Norra G F, Radjenovic J. Graphene-based sponges for electrochemical degradation of persistent organic contaminants[J]. *Water Research*, 2021, 203: 117492.

[9] Zhang Zepeng, Li Yunyun, Dong Longzhang, et al. MIL-101 (Cr)-decorated Ti/TiO₂ anode for electrochemical oxidation of aromatic pollutants from water[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(2): 107404.

[10] Lan Yandi, Coetsier C, Causserand C, et al. An experimental and modelling study of the electrochemical oxidation of pharmaceuticals using a boron-doped diamond anode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 486–494.

[11] Norra G F, Radjenovic J. Removal of persistent organic contaminants from wastewater using a hybrid electrochemical-granular activated carbon(GAC) system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 415: 125557.

[12] Yang Shumin, Feng Yan, Gao Dong, et al. Electrocatalysis degradation of tetracycline in a three-dimensional aeration electrocatalysis reactor(3D-AER) with a flotation-tailings particle electrode(FPE): Physicochemical properties, influencing factors and the degradation mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124361.

[13] Zhang Tao, Zhu Haibo, Croué J P. Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable CuFe₂O₄ spinel in water: Efficiency, stability, and mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(6): 2784–2791.

[14] Liu Qiang, Bai Xiaoqing, Su Xintong, et al. The promotion effect of biochar on electrochemical degradation of nitrobenzene[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 244: 118890.

[15] Liu Mingyue, Feng Zhiyuan, Luan Xinmiao, et al. Accelerated Fe²⁺ regeneration in an effective electro-Fenton process by boosting internal electron transfer to a nitrogen-conjugated Fe(III) complex[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(9): 6042–6051.

[16] Wang Zining, Xiao Fan, Shen Xuqian, et al. Electronic control of traditional iron-carbon electrodes to regulate the oxygen reduction route to scale up water purification[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(19): 13740–13750.

[17] Huang Tao, Zhang Shuwen, Liu Longfei, et al. Graphite particle electrodes that enhance the detoxification of muni-

- principal solid waste incineration fly ashes in a three-dimensional electrokinetic platform and its mechanisms[J].*Environmental Pollution*,2018,243:929–939.
- [18] Shan Kun,Song Lirong,Chen Wei,et al.Analysis of environmental drivers influencing interspecific variations and associations among bloom-forming cyanobacteria in large,shallow eutrophic lakes[J].*Harmful Algae*,2019,84:84–94.
- [19] Debnath B,Majumdar M,Bhowmik M,et al.The effective adsorption of tetracycline onto zirconia nanoparticles synthesized by novel microbial green technology[J].*Journal of Environmental Management*,2020,261:110235.
- [20] Chen Cheng,Ma Tengfei,Shang Yanan,et al.*In-situ* pyrolysis of Enteromorpha as carbocatalyst for catalytic removal of organic contaminants:Considering the intrinsic N/Fe in Enteromorpha and non-radical reaction[J].*Applied Catalysis B: Environmental*,2019,250:382–395.
- [21] Dou Zhifei,Wang Yan,Liu Yangxian,et al.Enhanced adsorption of gaseous mercury on activated carbon by a novel clean modification method[J].*Separation and Purification Technology*,2023,308:122885.
- [22] He Xinyue,Zhang Tao,Xue Qing,et al.Enhanced adsorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution by polyethyleneimine modified straw hydrochar[J].*Science of the Total Environment*,2021,778:146116.
- [23] Tang Lin,Yu Jiangfang,Pang Ya,et al.Sustainable efficient adsorbent:Alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal[J].*Chemical Engineering Journal*,2018,336:160–169.
- [24] Samarghandi M R,Dargahi A,Rahmani A,et al.Application of a fluidized three-dimensional electrochemical reactor with Ti/SnO₂-Sb/β-PbO₂ anode and granular activated carbon particles for degradation and mineralization of 2,4-dichlorophenol:Process optimization and degradation pathway[J].*Chemosphere*,2021,279:130640.
- [25] Li Jun,Yan Jianfei,Yao Gang,et al.Improving the degradation of atrazine in the three-dimensional(3D) electrochemical process using CuFe₂O₄ as both particle electrode and catalyst for persulfate activation[J].*Chemical Engineering Journal*,2019,361:1317–1332.
- [26] Chen Hao,Gao Bin,Li Hui.Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide[J].*Journal of Hazardous Materials*,2015,282:201–207.
- [27] Wang Zhen,Qiu Wei,Pang Suyan,et al.Aqueous iron(IV)-oxo complex:An emerging powerful reactive oxidant formed by iron(II)-based advanced oxidation processes for oxidative water treatment[J].*Environmental Science & Technology*,2022,56(3):1492–1509.
- [28] Do Minh T,Song Jianzhi,Deb A,et al.Biochar based catalysts for the abatement of emerging pollutants:A review[J].*Chemical Engineering Journal*,2020,394:124856.
- [29] Ding Mingmei,Chen Wei,Xu Hang,et al.Novel α-Fe₂O₃/MXene nanocomposite as heterogeneous activator of peroxymonosulfate for the degradation of salicylic acid[J].*Journal of Hazardous Materials*,2020,382:121064.
- [30] Li Hongchao,Zhao Zihao,Qian Jieshu,et al.Are free radicals the primary reactive species in Co(II)-mediated activation of peroxymonosulfate?New evidence for the role of the Co(II)-peroxymonosulfate complex[J].*Environmental Science & Technology*,2021,55(9):6397–6406.
- [31] Hasiija V,Nguyen V H,Kumar A,et al.Advanced activation of persulfate by polymeric g-C₃N₄ based photocatalysts for environmental remediation:A review[J].*Journal of Hazardous Materials*,2021,413:125324.
- [32] Nidheesh P V,Gopinath A,Ranjith N,et al.Potential role of biochar in advanced oxidation processes:A sustainable approach[J].*Chemical Engineering Journal*,2021,405:126582.
- [33] Song Yaqin,Jiang Ting,Wu Jiayu,et al.Effect of dissolved silicate on the degradation of sulfamethoxazole by nZVI@D201 nanocomposite[J].*Journal of Molecular Liquids*,2022,368:120767.
- [34] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.地表水环境质量标准:GB 3838—2002[S].北京:中国环境科学出版社,2002.

Degradation of Sulfamethoxazole by Three-dimensional Electrochemical System Using Cyanobacteria-derived Biochar as Particle Electrodes

ZHANG Qing¹, ZHAO Lina¹, JIANG Xin¹, BIAN Bo², YANG Weiben¹, ZHAO Jianbo³, YANG Zhen^{1*}

(1.School of Chemistry and Materials Sci., Nanjing Normal Univ., Nanjing 210023, China;

2.School of Environment, Nanjing Normal Univ., Nanjing 210023, China; 3.College of Life Sci., Tarim Univ., Alar 843300, China)

Abstract: Following the concept of “treating waste using waste”, this study uses cyanobacteria in the Tai Lake after mechanical salvage as raw materials to prepare environmentally friendly cyanobacteria-based biochar through high temperature, oxygen-limited pyrolysis, and acid/alkali treatment. The obtained biochar is then utilized as particle electrodes in a three-dimensional electrochemical system (3DES) to remove the typical

antibiotic sulfamethoxazole (SMX) from water. After pyrolysis and acid/alkali treatment, the biochar exhibits a larger specific surface area and a more abundant pore structure, which enhances the enrichment of SMX on the surface of particle electrodes. The original iron and nitrogen elements in cyanobacteria form a doping structure in the resulting biochar, significantly enhancing the generation of reactive oxygen species and improving the removal and mineralization efficiencies of SMX. The optimized biochar is prepared at a pyrolysis temperature of 700 °C and subsequently modified using alkali. The optimized operational conditions of 3DES involve a current of 600 mA, a pH of 6, a particle electrode dosage of 1.00 g/L, a water flow rate of 300 mL/min, and an electrolyte Na₂SO₄ concentration of 50 mm. The removal efficiency for SMX can exceed 96% within 120 min, and the total organic carbon (TOC) removal efficiency can reach 94% after 6 h. Mechanism studies indicated that indirect oxidation, accounting for 84.32% of SMX degradation, is more significant than direct oxidation, which accounts for 15.68%; both HO· and SO₄^{·-} are detected in the system, yet neither ¹O₂ nor O₂⁻ is detected; compared to SO₄^{·-}, HO· in indirect oxidation, accounting for 87.31%, plays a dominant role in the 3DES. After six cycles of operation, the degradation efficiency of 3DES for SMX removal remains above 85%. This work provides technical support and a theoretical basis for applying 3DES based on cyanobacterial biochar particle electrodes in water treatment.

Key words: cyanobacteria-derived particle electrode; 3-dimensional electrochemical system; antibiotic; degradation; biochar

(编辑 陈 雪)

引用格式: Zhang Qing,Zhao Lina,Jiang Xin,et al.Degradation of sulfamethoxazole by three-dimensional electrochemical system using cyanobacteria-derived biochar as particle electrodes[J].Advanced Engineering Sciences,2024,56(4):24–34.[张晴,赵丽娜,蒋欣,等.基于蓝藻生物炭粒子电极的3维电化学系统对磺胺甲恶唑的降解[J].工程科学与技术,2024,56(4): 24–34.]