



李阳, 陈琳, 黄心睿, 等. Mn/炭黑-泡沫镍电极电化学降解诺氟沙星[J]. 能源环境保护, 2024, 38(1): 134-142.
LI Yang, CHEN Lin, HUANG Xinrui, et al. Electrochemical treatment of norfloxacin with Mn/carbon black-nickel foam electrodes[J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(1): 134-142.

移动扫码阅读

Mn/炭黑-泡沫镍电极电化学降解诺氟沙星

李阳¹, 陈琳¹, 黄心睿¹, 文志潘², 明银安¹, 王莹茹^{1,*}

(1. 武汉工程大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430205; 2. 武汉纺织大学 纺织新材料
与先进加工技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430200)

摘要: 电化学法降解水中有机污染物具有低碳、高效等特点。本文采用共沉淀法制备 Mn/炭黑-泡沫镍电极, 通过场发射扫描电镜(FESEM)、X射线光电子能谱(XPS)对电极进行了表征, 考察了外加电压、极板间距、电解质浓度和诺氟沙星初始浓度对其降解效果的影响。结果表明, Mn/炭黑-泡沫镍电极可促进·OH的产生, 强化电芬顿效果。钛钌-Mn/炭黑-泡沫镍电极在外加电压6 V, 极板间距15 mm, 电解质浓度20 mmol/L, 诺氟沙星初始浓度10 mg/L条件下, 诺氟沙星去除率可达83.9%, TOC去除率69.2%, 能耗为9.6 kW·h/m³。对比钛钌-泡沫镍电极, 在相同条件下, Mn/炭黑-泡沫镍电极的诺氟沙星去除率提高了15.8%, 能耗降低了0.6 kW·h/m³, 并且电流效率提高, 反应速率明显加快, 表明该电极对抗生素类污染物降解具有较好的催化作用。

关键词: 电化学降解; 有机污染物; Mn/炭黑-泡沫镍电极; 诺氟沙星

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2024)01-0134-09

Electrochemical treatment of norfloxacin with Mn/carbon black-nickel foam electrodes

LI Yang¹, CHEN Lin¹, HUANG Xinrui¹, WEN Zhipan², MING Yinan¹, WANG Yingru^{1,*}

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. State Key Laboratory of New Textile Materials and Advanced Processing Technology,
Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China)

Abstract: Electrochemical degradation is a promising method for removing organic pollutants from water due to its low carbon footprint and high efficiency. In this study, we prepared Mn/carbon black-nickel foam electrodes using a co-precipitation method and characterized them using FESEM and X-ray photoelectron spectroscopy. We investigated the effects of applied voltage, plate spacing, electrolyte concentration, and initial norfloxacin concentration on the degradation of organic pollutants. The results indicated that Mn/carbon black-nickel foam electrodes exhibited excellent performance in promoting the generation of hydroxyl radicals (·OH) and enhancing the electro-Fenton effect. At optimal conditions, including an applied voltage of 6 V, plate spacing of 15 mm, electrolyte concentration of 20 mmol/L, and initial norfloxacin concentration of 10 mg/L, the norfloxacin removal percentage reached 83.9%. Additionally, the total organic carbon (TOC) removal percentage was 69.2%, and the energy consumption was 9.6 kW·h/m³. Furthermore, when compared to titanium ruthenium-nickel foam electrodes under the same conditions, the Mn/carbon black-nickel foam electrode exhibited a 15.8%

收稿日期: 2023-11-28

DOI: 10.20078/j.eep.20240119

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52170170); 武汉工程大学第十四届研究生教育创新基金资助项目(CX2022434)

作者简介: 李阳(1996—), 男, 安徽六安人, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理技术等。E-mail: 1353940982@qq.com

通讯作者: 王莹茹(1972—), 女, 河北唐县人, 教授, 主要研究方向为水污染控制技术及资源综合利用等。E-mail: wangyr96@163.com

increase in norfloxacin removal rate, a reduction of $0.6 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ in energy consumption, improved current efficiency, and significantly accelerated reaction rates. Overall, this study demonstrates the excellent catalytic effect of the Mn/carbon black-nickel foam electrode on the degradation of antibiotic pollutants.

Keywords: Electrochemical degradation; Organic pollutants; Mn/carbon black-nickel foam electrodes; Norfloxacin

0 引 言

抗生素是指微生物或高等动植物代谢过程中产生的具有杀灭或抑制其他微生物作用的活性物质^[1]。我国抗生素年生产量占全球总量的 15% (23.14 万吨),使用量约占全球 50% (18 万吨)^[2]。目前,抗生素被广泛应用于治疗人和动物的疾病,抗生素摄入量的 60%~90%以原药或代谢产物的形式排出生物体外^[3],并通过多种途径对环境和人类健康造成危害^[4]。

为解决环境中抗生素污染问题,采用物化法^[5]、生物法^[6]及电化学高级氧化技术等方法进行处理。其中电化学高级氧化技术是一种反应速度快、无二次污染、使用范围广的绿色技术^[7-9],主要借助产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等高活性物质降解有机污染物,最终将其转化为小分子有机物、 CO_2 和水。电 Fenton 技术^[10-11]是在化学 Fenton 反应基础上发展起来的电化学高级氧化技术。传统 Fenton 技术存在产生大量含铁污泥、 H_2O_2 运输成本高等问题。为解决以上问题,本文研制了一种复合电极,其具有更强的氧还原活性和更高的稳定性,可在阴极原位生成 H_2O_2 ,弥补传统芬顿技术的不足,同时体系中锰基催化剂之间的价态循环使电极具有良好的稳定性,为电化学处理抗生素废水提供依据。

电极材料对电 Fenton 技术的效率起着关键性作用,目前常用的有碳基材料^[12-13]、泡沫金属^[14-15]等。泡沫镍属于三维结构的特殊金属材料^[16-18],具有比表面积大、吸附性能好等特点,是理想的阴极材料。泡沫镍的三维结构不仅有利于 O_2 的传递,并且较大的比表面积可增加活性位点,提高电流效率,降低能耗,从而产生更多的 H_2O_2 ,同时泡沫镍价格低廉易得。冯卓然等^[19]采用泡沫镍三维电极电芬顿法处理焦化废水,在 pH 为 7,泡沫镍、泡沫铁投加量分别为 1.35、1.75 g 条件下,焦化废水 COD 去除率为 75.5%,苯酚去除率为 75.7%。谭玉荣等^[20]以泡沫镍为阴极,以黄瓜

仿生 Fe_3O_4 负载泡沫镍对罗丹明 B 进行降解,罗丹明 B 在反应 50 min 时降解率高达 81.8%。然而单纯的泡沫镍电极因其独特的孔隙结构,导电性不均匀且结构不稳定,容易出现崩解和孔隙堵塞,电极寿命较短。本文以诺氟沙星(NOR)为处理对象,采用泡沫镍作为基体材料,制备 Mn/炭黑-泡沫镍复合电极,通过场发射扫描电镜(FESEM)、X 射线光电子能谱(XPS)对其进行表征,观察电极的表面形貌和结构,探究外加电压、极板间距、电解质浓度及 NOR 初始浓度对 NOR 降解效果的影响,通过测定 H_2O_2 产生量、总有机碳(TOC),借助拉曼光谱扫描推测其降解机理。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

实验所用诺氟沙星($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$, NOR)、四水合硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、无水硫酸钠(Na_2SO_4)等试剂均为分析纯,购于上海国药集团化学试剂有限公司,炭黑购于上海麦克林生化科技有限公司,泡沫镍购于云纵诚新材料有限公司。

1.2 实验方法

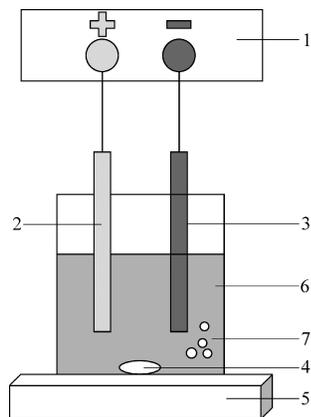
1.2.1 NOR 模拟废水

全世界范围污水处理出水中 NOR 的平均检出质量浓度为 2.0~580.0 mg/L,地表水体达到 5.0~1 300.0 ng/L^[21]。CHEN 等^[22]通过电离辐射结合芬顿氧化评估 NOR 的降解特性,NOR 浓度选取 5、10、20、30 和 40 mg/L。因此,综合考虑实际废水中 NOR 浓度以及实验条件,本实验 NOR 浓度选取 10 mg/L。NOR 模拟废水由实验室制备。准确称取 0.010 0 g NOR,加适量 0.1 mol/L 稀盐酸溶解,用纯水定容至 1 000 mL,配成浓度为 10 mg/L 的模拟废水。

1.2.2 电化学降解实验

电化学实验装置如图 1 所示。在 250 mL 烧杯中加入 200 mL NOR 模拟废水, Na_2SO_4 作电解质,极板浸没面积 25 cm^2 ,反应时间 60 min。钛钉电极作阳极(5 cm×5 cm),Mn/炭黑-泡沫镍电极

作阴极(5 cm×5 cm)。实验开始前先在阴极预曝气 10 min,增加水中溶解氧量,实验过程中持续曝气,每隔 10 min 取样测吸光度。



1. 直流电源; 2. 钛钉电极; 3. 阴极板; 4. 转子; 5. 磁力搅拌器;
6. NOR 模拟废水; 7. 曝气装置

图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental device

1.3 分析方法

1.3.1 NOR 质量浓度测定

NOR 的质量浓度测定采用分光光度法, NOR 的去除率 η 按以下公式计算:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 和 C_t 分别为 0 和 t 时 NOR 的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

使用 UV2900 紫外-可见分光光度计对不同反应时间的 NOR 废水进行扫描, 扫描范围 200~800 nm, 采用快速扫描模式。

1.3.2 H_2O_2 测定

采用草酸钛钾分光光度法测定 H_2O_2 产生量, 最大吸收波长 400 nm。

1.3.3 场发射扫描电子显微镜

采用 Gemini SEM 300 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对电极表面形貌进行分析。

1.3.4 X 射线光电子能谱分析

采用美国 Thermo Fisher 公司生产的 ESCALAB Xi+ 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 测定表面元素种类及价态。测试结果以 C 1s (284.8 eV) 进行校正, 使用 XPSPEAK 41 软件对数据进行拟合分峰。

1.3.5 TOC 测定

TOC 测定采用 Elementar Vario TOC 总有机碳分析仪。

1.3.6 能耗计算

$$E = \frac{UIt}{1\ 000V} \quad (2)$$

式中: E 为电极能耗, $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$; U 为电极的外加电压, V ; I 为电流强度, A ; t 为降解时间, h ; V 为废水体积, m^3 。

2 结果与分析

2.1 Mn/炭黑-泡沫镍电极的制备及表征

2.1.1 Mn/炭黑-泡沫镍电极的制备

泡沫镍 (5 cm×5 cm) 利用超声清洗、水洗、丙酮清洗、酸洗去除表面杂质和金属氧化膜, 洗至中性, 最后干燥保存。

采用共沉淀法制备 Mn/炭黑催化剂, 将 1 g 炭黑和 0.228 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 混合, 调节 pH 至 13, 25 °C 水浴搅拌 6 h, 抽滤所得物质于 60 °C 条件下干燥, 研磨, 将研磨后的材料放入马弗炉, 氮气保护下 500 °C 焙烧 3 h, 制得 Mn/炭黑材料。

将上述材料与聚四氟乙烯 (PTFE) 按一定比例在 20 mL 乙醇溶液中超声混合, 80 °C 水浴加热至“浓溶液”, 采用涂覆法将其负载到预处理后的泡沫镍基体上, 氮气保护下 350 °C 焙烧 1 h, 制得 Mn/炭黑-泡沫镍电极。

2.1.2 Mn/炭黑-泡沫镍电极的表征

(1) 场发射扫描电子显微镜

采用 FESEM 对泡沫镍及 Mn/炭黑-泡沫镍电极的微观形貌进行表征, 结果如图 2 所示。

图 2(b) 显示泡沫镍表面孔隙均匀, 呈三维开放式结构, 且存在明显的“龟裂”纹, 该结构可为催化剂的负载提供有效结合位点; 由图 2(c) 和图 2(d) 可知, 炭黑负载 Mn 前后表面形貌并未发生明显变化, 均为颗粒状小球。对比两张图可知, 炭黑负载 Mn 基催化剂后颗粒状小球增多, 表面小球分布更均匀。负载后表面均匀, 无团聚现象, 结构稳定, 解决了泡沫镍电极孔隙多易崩坏堵塞、导电性不均匀等问题。能谱图结果显示 (图 2(a)), Mn/炭黑-泡沫镍电极表面存在 C、O、Mn、Ni 4 种元素, 证明 Mn 成功负载到炭黑上, 且制备过程中无其他杂质参入。图 2(e) 和 2(f) 展示了 Mn/炭黑-泡沫镍电极表面元素分布情况, 通过 C、Mn 元素扫描图的颜色分布情况可知 C、Mn 2 种元素均匀地分布在 Mn/炭黑-泡沫镍表面。

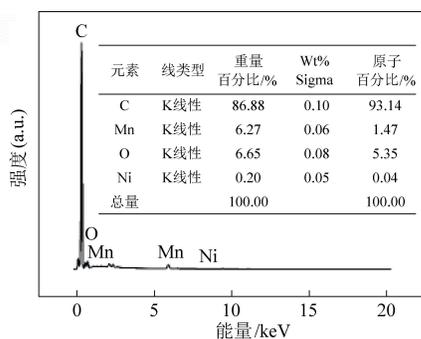
(2) XPS 表征

为研究所制备 Mn/炭黑-泡沫镍电极材料的元素组成和 Mn 的赋存状态, 对电极材料进行了 XPS 分析, 结果如图 3 所示。

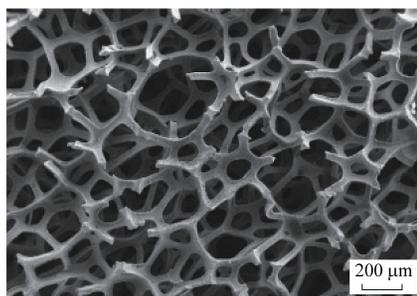
XPS 全谱图证实材料中 C、Mn、O、Ni 的存在,

没有检测到其他元素,证明制备的 Mn/炭黑-泡沫镍电极无其他杂质,与EDS分析结果一致。由 Mn 2p 的 XPS 谱图可知, Mn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2} 结合能之差为 11.6 eV, 与文献报道 Mn₃O₄ 的结合能差值一

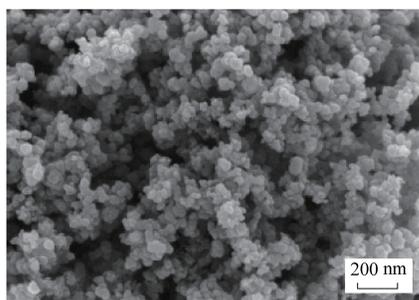
致^[23]。Mn 2p_{3/2} 在 641.27、642.41 eV 分为 2 个峰, 表明 Mn 以 Mn²⁺ 和 Mn³⁺ 形式存在^[24]。结合 FESEM 和 XPS 结果进一步证明所制备催化剂中 Mn 的存在形式为 Mn₂O₃ 和 Mn₃O₄。



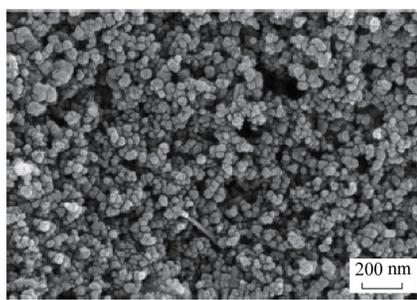
(a) Mn/炭黑-泡沫镍EDS图谱



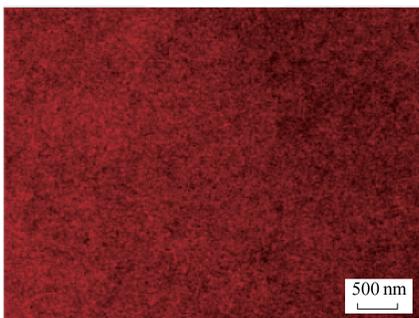
(b) 泡沫镍



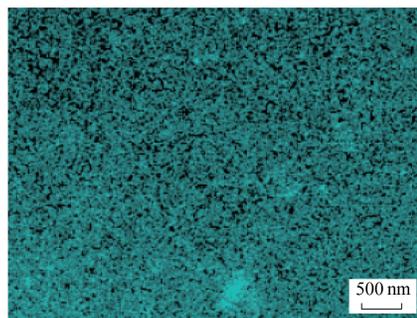
(c) 炭黑



(d) Mn/炭黑-泡沫镍



(e) Mn/炭黑-泡沫镍C元素分布图



(f) Mn/炭黑-泡沫镍Mn元素分布图

图 2 FESEM 谱图

Fig. 2 FESEM spectra

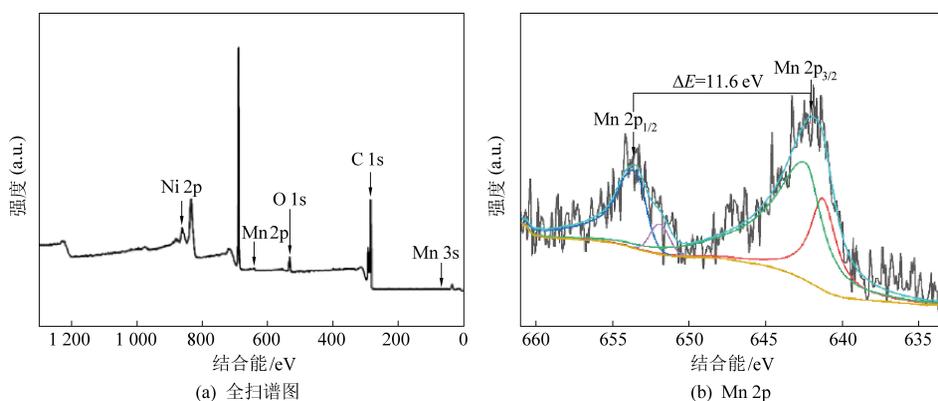


图 3 Mn/炭黑-泡沫镍电极材料 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectrum of Mn/carbon black-nickel foam electrode material

2.2 泡沫镍电极电化学降解 NOR 模拟废水

以钛钉作阳极,未经修饰的泡沫镍作阴极,通过单因素条件实验,探讨了外加电压、极板间距、

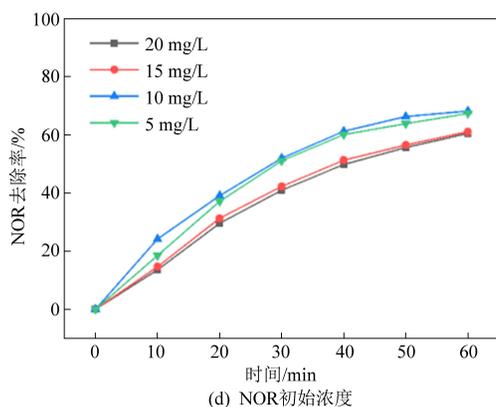
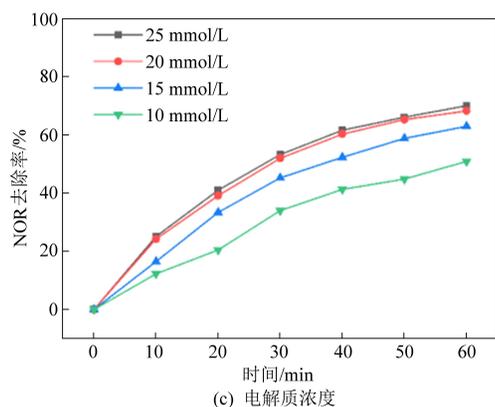
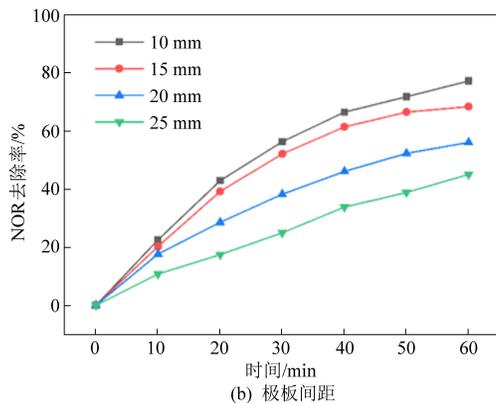
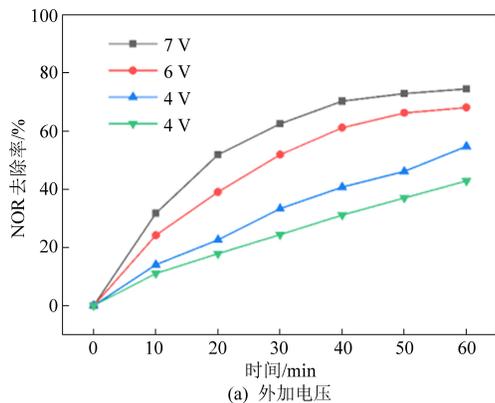


图 4 钛钉-泡沫镍电极降解 NOR 影响因素探究

Fig. 4 Influence factors of degradation of titanium-ruthenium-nickel foam electrode

从图 4 可知,在 NOR 的电化学处理过程中,外加电压、极板间距、电解质浓度和初始浓度等因素都对 NOR 的去除效率有影响。当外加电压为 7 V 时,NOR 的去除率 74.5%,但该条件下溶液有明显的发热现象,综合考虑各因素,选择 6 V 作为最佳外加电压。NOR 的去除率随着极板间距的增大而降低,极板间距过小会导致反应系统升温明显,因此,选择 15 mm 作为最佳极板间距。电解质浓度和初始浓度对 NOR 的去除效果影响不明显。钛钉-泡沫镍电极电化学处理 NOR 模拟废水的最佳条件:外加电压 6 V,极板间距 15 mm,电解质浓度 20 mmol/L,NOR 初始浓度 10 mg/L,在该条件下 NOR 的去除率为 68.1%。

WANG 等^[25]采用高岭土/钢渣颗粒电极降解 NOR 废水,结果表明 NOR 废水通过阳极氧化降解,在 $\cdot\text{OH}$ 的作用下分解为 CO_2 和 H_2O 等小分子。泡沫镍作阴极处理 NOR 废水虽有一定效果,但并未增加体系中 $\cdot\text{OH}$ 的生成量,电流效率不高,耗能较大。

电解质浓度和初始浓度对 NOR 电化学降解的影响,结果如图 4 所示。

2.3 Mn/炭黑-泡沫镍电极性能探究

2.3.1 Mn/炭黑-泡沫镍电极处理 NOR 废水

为研究 Mn/炭黑-泡沫镍电极的催化性能,在泡沫镍电极体系的最优条件下,以钛钉作阳极,Mn/炭黑-泡沫镍作阴极,对 NOR 进行电化学降解,结果如图 5 所示。

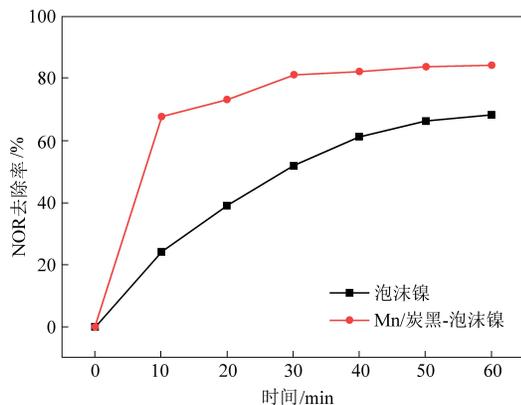


图 5 泡沫镍和 Mn/炭黑-泡沫镍处理 NOR 废水对比图
Fig. 5 Comparison of norfloxacin wastewater treated by nickel foam and Mn/carbon black-nickel foam

由图 5 可知,相同条件下,Mn/炭黑-泡沫镍电极对 NOR 的降解效率明显提高,对比未负载 Mn 催化剂的泡沫镍电极,Mn/炭黑-泡沫镍电极体系电化学降解 NOR 废水 60 min 去除率可达 83.9%,去除效率提高了 15.8%,且反应速率也明显加快,说明 Mn/炭黑-泡沫镍电极对 NOR 的电化学降解具有很好的催化作用。反应过程中,泡沫镍电极电流为 0.34 A,Mn/炭黑-泡沫镍电极电流为 0.32 A,根据能耗计算公式,在电压 6 V,泡沫镍电极能耗为 $10.2 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$,Mn/炭黑-泡沫镍电极能耗为 $9.6 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$,能耗降低 $0.6 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 。

2.3.2 动力学研究

为考察 Mn/炭黑-泡沫镍对 NOR 的降解动力学特性,在外加电压 6 V、电解质浓度 20 mmol/L、极板间距 15 mm、NOR 初始浓度 10 mg/L 条件下拟合 NOR 的降解动力学,结果见图 6 和表 1,动力学基本方程式如下。

$$-(C_t - C_0) = k_0 \times t \quad (3)$$

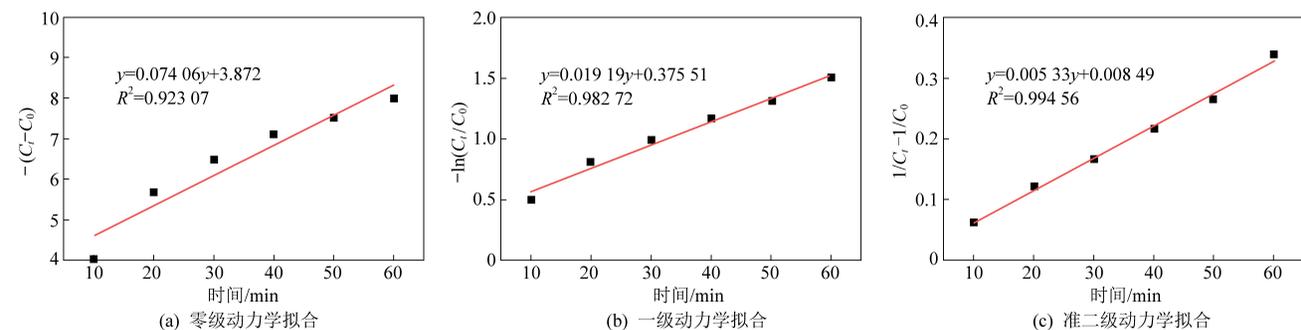


图 6 反应动力学拟合

Fig. 6 Reaction kinetics fitting

表 1 反应动力学拟合结果

Table 1 Fitting results of reaction kinetics

反应级数	k	R^2
零级	0.074 06	0.923 07
一级	0.019 19	0.982 72
二级	0.005 33	0.994 56

2.3.3 Mn/炭黑-泡沫镍电极对 H_2O_2 产生量的影响

在工作体系下, O_2 通过电化学还原可能产生 H_2O_2 ,过渡金属离子能够催化分解 H_2O_2 产生强氧化性自由基(即 Fenton 反应),因此为探究 Mn/炭黑-泡沫镍阴极原位产 H_2O_2 性能,采用草酸钛钾分光光度法测定电化学体系 H_2O_2 的产生量,分别比较了 Mn/炭黑-泡沫镍电极在纯水和 NOR 模拟废水中产 H_2O_2 情况,结果如图 7 所示。

曲线 A 为泡沫镍电极在纯水中 H_2O_2 产生量,曲线 B 为 Mn/炭黑-泡沫镍在纯水中 H_2O_2 产生

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_1 \times t \quad (4)$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_2 \times t \quad (5)$$

式中: C_0 和 C_t 分别为 0 和 t 时 NOR 的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; k_0 为零级动力学速率常数, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; k_1 为一级动力学速率常数, min^{-1} ; k_2 为二级动力学速率常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; t 为降解时间, min 。

由图 6 和表 1 可知,NOR 模拟废水电化学降解与准二级反应动力学相吻合,相关系数 $R^2 = 0.99456$ 。ZHOU 等^[26]提出以金属有机骨架材料作为吸附剂,去除废水中的 NOR,降解遵循准二级反应动力学。LIAO 等^[27]使用微波和紫外线辐射方法研究 NOR 的降解,发现 NOR 的降解遵循准二级反应动力学。ÖZCAN 等^[28]通过电芬顿去除水中 NOR,评估水中 NOR 的矿化动力学和途径,发现 NOR 降解符合二级反应动力学,且电解 5 h 后,矿化率高达 97.7%。

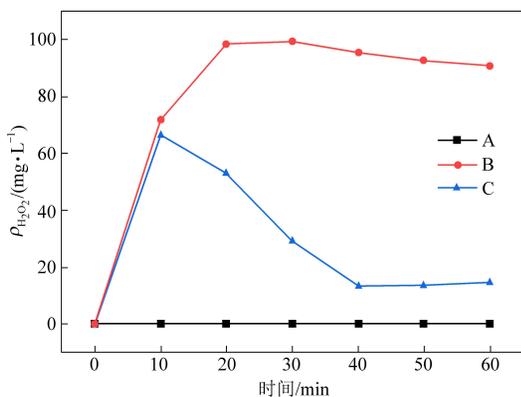


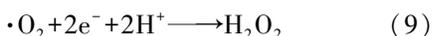
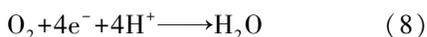
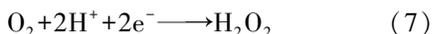
图 7 不同体系 H_2O_2 产生量曲线

Fig. 7 Effect of electrode on hydrogen peroxide production

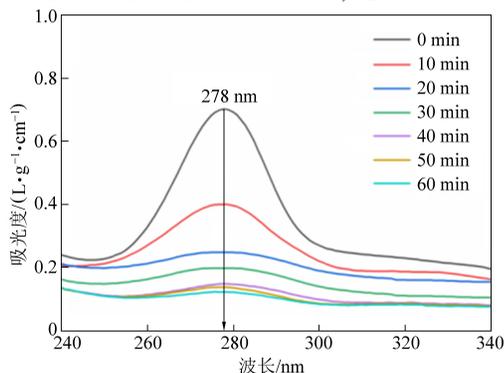
量,曲线 C 为 Mn/炭黑-泡沫镍电极在 NOR 模拟废水中 H_2O_2 产生量。

实验结果表明,未经修饰的泡沫镍电极电解纯水并不产生 H_2O_2 ,Mn/炭黑-泡沫镍电极电解

纯水产生 H_2O_2 (曲线 B), 且在 20 min 后溶液中 H_2O_2 产生量趋于稳定。 H_2O_2 是由于 O_2 通过双电子氧还原 (ORR) 被选择性电化学还原产生 (式 (6~9))。因 Mn/炭黑-泡沫镍电极表面存在 Mn^{2+} , 故 H_2O_2 在生成的同时会与电极表面的 Mn^{2+} 发生反应 (式 (11)), 导致 20 min 后 H_2O_2 产生量与消耗量持平。JI 等^[29] 系统总结了不同方法原位生成 H_2O_2 的详细机理和催化剂设计原则, 以及它们在污染物去除中的应用。GÉSSICA 等^[30] 研制出新型修饰气体扩散电极, 用以提高 $2e^-$ ORR 的活性和选择性, 还深入研究了工业中 H_2O_2 发电以及废水处理的应用。

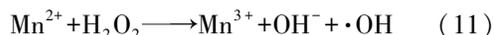
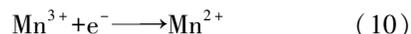


Mn/炭黑-泡沫镍电极电化学处理 NOR 模拟废水时 (曲线 C), 前 10 min H_2O_2 产生量变化趋势与 Mn/炭黑-泡沫镍电极电解纯水一致, 随着时间



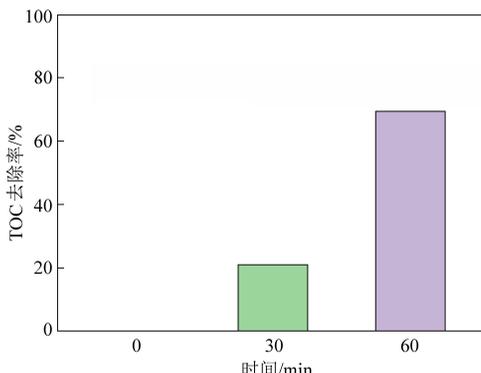
(a) 紫外-可见光谱扫描图

的延长 H_2O_2 产生量逐渐升高, 20 min 时达最大值 99.38 mg/L, 继续延长反应时间体系中 H_2O_2 量迅速下降, 反应 40 min 后 H_2O_2 浓度降至 13.19 mg/L。由式 (11) 可知, Mn/炭黑-泡沫镍电极产生 H_2O_2 与阴极表面的 Mn^{2+} 发生反应, 生成 $\cdot\text{OH}$ 和 Mn^{3+} , 阴极表面 Mn^{3+} 的还原使催化剂 Mn^{2+} 再生 (式 (10))。在 Mn/炭黑-泡沫镍电解 NOR 过程中, 大量的 $\cdot\text{OH}$ 参与反应而不断被消耗, 加速了式 (11) 的进行, 从而导致体系中 H_2O_2 量的快速下降。GARCÍA 等^[31] 证实碳材料可电解水产生大量 H_2O_2 , 在电化学处理废水过程中, 金属离子干扰 H_2O_2 以及 $\cdot\text{OH}$ 的浓度, 导致电解生成的 H_2O_2 被快速消耗, 从而影响体系中 H_2O_2 的累积浓度。



2.3.4 紫外-可见光谱扫描及 TOC 测定

为更加直观地观察 NOR 降解过程中的反应情况, 对降解不同反应时间的 NOR 模拟废水进行紫外光谱全扫及 TOC 测定, 结果如图 8 所示。



(b) TOC 去除率

图 8 NOR 降解紫外-可见光谱扫描及 TOC 测定

Fig. 8 NOR degradation UV-VIS spectrum scanning and TOC determination

NOR 在 278 nm 波长处有明显的吸收峰。随着反应时间的进行, NOR 的最大吸收峰迅速降低, 20 min 后 NOR 的最大吸收峰几乎完全消失, 表明所制备的 Mn/炭黑-泡沫镍对 NOR 的降解具有较好的催化性能, 能在短时间内使 NOR 断键。GUO 等^[32] 使用表面重构石墨毡阴极处理 NOR 废水, 通过扫描电子显微镜 (SEM)、拉曼光谱分析表征证明了石墨毡表面产生了更多的缺陷位点, 提高了 $2e^-$ 的氧还原活性。在最佳的反应条件下, 120 min 内 NOR 的降解率高达 93%, TOC 去除率 63%。Mn/炭黑-泡沫镍做阴极, 反应 60 min 后, NOR 和 TOC 去除率均达到较高的水平, 此时 NOR 的去除率为 83.9%, 60 min 的 TOC 去除率为

69.2%, 说明在反应过程中, NOR 并未完全矿化。MENG 等^[33] 采用溶胶-凝胶法制备 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极处理 NOR 废水, 120 min 时 TOC 的去除率为 75%。许威等^[34] 以乙炔黑为载体、铁盐为催化剂、泡沫镍为骨架制备电芬顿阴极处理垃圾渗滤液, 5 h 内 COD 的去除率达到了 92.25%。

3 结 论

(1) 共沉淀法制备的 Mn/炭黑-泡沫镍电极, 通过 FESEM、XPS 表征, 发现 Mn 和炭黑均匀负载于泡沫镍表面, 具有催化活性的 Mn 以 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 形式存在。

(2) Mn/炭黑-泡沫镍电极可促进 $\cdot\text{OH}$ 的产

生,强化电芬顿效果,Mn/炭黑-泡沫镍电极电化学降解 NOR 的最优条件:外加电压 6 V、极板间距 15 mm、电解质浓度 20 mmol/L、NOR 初始浓度 10 mg/L,该条件下 NOR 去除率可达 83.9%,TOC 去除率 69.2%,能耗为 $9.6 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$ 。

(3)对比未负载泡沫镍相同条件下的处理效率,Mn/炭黑-泡沫镍电极可有效提高 NOR 去除效率,动力学拟合符合准二级反应动力学,说明该电极对抗生素类污染物降解具有较好的催化作用。

参考文献 (References):

- [1] 刘鹏霄,王旭,冯玲. 自然水环境中抗生素的污染现状、来源及危害研究进展[J]. 环境工程, 2020, 38(5): 36-42.
LIU Pengxiao, WANG Xu, FENG Ling. Occurrences, resources and risk of antibiotics in aquatic environment: A review[J]. Environmental Engineering, 2020, 38(5): 36-42.
- [2] 王文洁,于丽明,邵梦莹,等. 畜禽养殖环境中抗生素抗性基因污染的研究进展[J]. 应用生态学报, 2023, 34(5): 1415-1429.
WANG Wenjie, YU Liming, SHAO Mengying, et al. Research review on the pollution of antibiotic resistance genes in livestock and poultry farming environment[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2023, 34(5): 1415-1429.
- [3] 方林发,叶莘莘,方标,等. 重庆开州区菜地土壤抗生素污染特征及潜在生态环境风险评估[J]. 环境科学, 2022, 43(11): 5244-5252.
FANG Linfa, YE Pingping, FANG Biao, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of antibiotics in vegetable field in Kaizhou, Chongqing[J]. Environmental Science, 2022, 43(11): 5244-5252.
- [4] 杨其帆,臧金鑫,付朝伟,等. 中国典型区域水环境中抗生素的污染情况[J]. 职业与健康, 2022, 38(9): 1291-1296.
YANG Qifan, ZANG Jinxin, FU Chaowei, et al. Antibiotic pollution in water environment in typical regions of China[J]. Occupation and Health, 2022, 38(9): 1291-1296.
- [5] BAALOU DJ O, ASSADI I, NASRALLAH N, et al. Simultaneous removal of antibiotics and inactivation of antibiotic-resistant bacteria by photocatalysis: A review[J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 42: 102089.
- [6] CHEN X, WANG J. Degradation of norfloxacin in aqueous solution by ionizing irradiation: Kinetics, pathway and biological toxicity [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395: 125095.
- [7] NIDHEESH P V, ZHOU M, OTURAN M A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes[J]. Chemosphere, 2018, 197: 210-227.
- [8] GE L, RABIEE H, LI M, et al. Electrochemical CO_2 reduction in membrane-electrode assemblies[J]. Chem, 2022, 8(3): 663-692.
- [9] JALALVAND A R, ROUSHANI M, GOICOECHEA H C, et al. MATLAB in electrochemistry: A review[J]. Talanta, 2019, 194: 205-225.
- [10] WANG Z, LIU M, XIAO F, et al. Recent advances and trends of heterogeneous electro-Fenton process for wastewater treatment - review[J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33(2): 653-662.
- [11] YU T, BRESLIN C B. Graphene-modified composites and electrodes and their potential applications in the electro-Fenton process[J]. Materials, 2020, 13(10): 2254.
- [12] ZHANG W, YE W, HU X, et al. Electrocatalytic degradation of humic acid using particle electrodes of activated carbon loaded with metallic cobalt [J]. Chemosphere, 2021, 263: 128200.
- [13] URBAŃCZYK E, WALA M, BLACHA GRZECHNIK A, et al. Electrocatalytic methanol oxidation using Ni-Co-graphene composite electrodes [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(66): 33272-33286.
- [14] XIE X B, XU Q, XIAO J, et al. Improved electrocatalytic properties of $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_{3-8}$ electrodes for oxygen reduction reaction: The effect of electrode thickness [J]. Materials Research Bulletin, 2020, 131: 110967.
- [15] LÉVY C, AMIRACHE F, GIRARD GAGNEPAIN A, et al. Measles virus glycoprotein pseudotyped lentiviral vectors transduce cytokine stimulated and resting hematopoietic stem cells at an efficiency without precedent [J]. Molecular Therapy, 2015, 23: S1.
- [16] GOJGIĆ J D, PETRIĆEVIĆ A M, RAUSCHER T, et al. Hydrogen evolution at Ni foam electrodes and Ni-Sn coated Ni foam electrodes [J]. Applied Catalysis A: General, 2023, 663: 119312.
- [17] 贺国华. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ /泡沫镍阴极电芬顿法降解抗生素废水效能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021: 8-9.
HE Guohua. Efficacy of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ /nickel foam cathodic electro-Fenton method for the degradation of antibiotic wastewater[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021: 8-9.
- [18] RATSOMA M S, POHO B L O, MAKGOPA K, et al. Application of nickel foam in electrochemical systems: A review[J]. Journal of Electronic Materials, 2023, 52(4): 2264-2291.
- [19] 冯卓然,程平统,窦波林,等. 泡沫镍三维电极电芬顿法预处理焦化废水效能研究[J]. 给水排水, 2020, 56(S2): 114-119.
FENG Zhuoran, CHENG Pingtong, DOU Bolin, et al. Study on pretreatment of coking wastewater by three-dimensional electro-fenton with foam-nickel-electrode [J]. Water & Wastewater Engineering, 2020, 56(S2): 114-119.
- [20] 谭玉荣. 泡沫镍阴极电芬顿降解有机染料废水[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2019: 39-41.
TAN Yurong. Electro-Fenton degradation of organic dye wastewater by nickel foam cathode [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2019: 39-41.
- [21] 苏冰琴,刘一清,林昱廷,等. 纳米 Fe_3O_4 活化过硫酸盐降解废水中诺氟沙星的研究[J]. 现代化工, 2022, 42(9):

- 97-101+108.
- SU Bingqin, LIU Yiqing, LIN Yuting, et al. Degradation mechanism of norfloxacin in wastewater by Fe_3O_4 nanoparticles activated persulfates[J]. *Modern Chemical Industry*, 2022, 42(9): 97-101+108.
- [22] CHEN X, ZHUAN R, WANG J. Assessment of degradation characteristic and mineralization efficiency of norfloxacin by ionizing radiation combined with Fenton-like oxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404(Pt A): 124172.
- [23] HUANG H, ZHAO Z, HU W, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Mn_3O_4 /reduced graphene oxide composites for efficiently catalytic reduction of 4-nitrophenol in wastewater[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 84: 101-109.
- [24] FENG X, COX D F. Oxidation of $\text{MnO}(100)$ and NaMnO_2 formation: Characterization of Mn^{2+} and Mn^{3+} surfaces via XPS and water TPD[J]. *Surface Science*, 2018, 675: 47-53.
- [25] WANG Z, SONG B, LI J, et al. Degradation of norfloxacin wastewater using kaolin/steel slag particle electrodes: Performance, mechanism and pathway[J]. *Chemosphere*, 2021, 270: 128652.
- [26] ZHOU L, LI N, OWENS G, et al. Simultaneous removal of mixed contaminants, copper and norfloxacin, from aqueous solution by ZIF-8[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 628-637.
- [27] LIAO W, SHARMA V, XU S, et al. Microwave-enhanced photolysis of norfloxacin: Kinetics, matrix effects, and degradation pathways[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, 14(12): 1564.
- [28] ÖZCAN A, ATLLLR ÖZCAN A, DEMIRCI Y. Evaluation of mineralization kinetics and pathway of norfloxacin removal from water by electro-Fenton treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 518-526.
- [29] JI J, WANG Z, XU Q, et al. In situ H_2O_2 generation and corresponding pollutant removal applications: A review[J]. *Chemistry*, 2023, 29(24): e202203921.
- [30] GÉSSICA O S Santos, PAULO JORGE M CORDEIRO JUNIOR, ISAAC SÁNCHEZ MONTES, et al. Recent advances in H_2O_2 electrosynthesis based on the application of gas diffusion electrodes: Challenges and opportunities[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2022, 36: 101124.
- [31] GARCÍA RODRÍGUEZ O, BAÑUELOS J A, RICO ZAVALA A, et al. Electrocatalytic activity of three carbon materials for the in-situ production of hydrogen peroxide and its application to the electro-fenton heterogeneous process[J]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2016, 14(4): 843-850.
- [32] GUO H, ZHAO C, XU H, et al. Enhanced H_2O_2 formation and norfloxacin removal by electro-Fenton process using a surface-reconstructed graphite felt cathode: New insight into synergistic mechanism of defective active sites[J]. *Environmental Research*, 2023, 220: 115221.
- [33] MENG J, LI D, ZHANG L, et al. Degradation of norfloxacin by electrochemical oxidation using Ti/SnO_2 -Sb electrode doped with Ni or Mo[J]. *Electrocatalysis*, 2021, 12(4): 436-446.
- [34] 许威, 王艳秋, 孟广才, 等. 载铁电芬顿阴极处理垃圾渗滤液 MBR 出水[J]. *水处理技术*, 2020, 46(8): 99-103+109.
- XU Wei, WANG Yanqiu, MENG Guangcai, et al. Treatment of MBR effluent of landfill leachate with iron-loaded electric fenton cathode[J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, 46(8): 99-103+109.