

电化学同步产生臭氧降解磺胺甲噁唑的研究

晏语¹, 吴春笃^{1*}, 薛明明¹, 张波^{1,2}

(1. 江苏大学环境与安全工程学院, 江苏 镇江 212013;

2. 常州江苏大学工程技术研究院, 江苏 常州 213164)

摘要:以磺胺甲噁唑(SMX)为研究对象,探究电化学同步产生臭氧体系降解抗生素废水的效能及其降解机理。选取电流强度、硫酸盐质量分数、初始pH为自变量,以SMX的降解率为响应值,通过Box-Behnken设计方法进行试验方案设计。采用响应面分析法对试验结果进行模拟及分析,研究各因素及其交互作用对SMX降解率的影响。结果表明,在电流为4.3 A、硫酸盐质量分数为0.27%、pH为5.59时,运行30 min的SMX降解率最高为99.705%;体系中主要的活性物质包含臭氧、单线态氧、羟基和超氧自由基,其中臭氧和羟基自由基起主要作用。

关键词:磺胺甲噁唑;电化学氧化;臭氧氧化;响应曲面;机理

中图分类号:TQ151;X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)05-0142-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.05.026

Research on electrochemical generation of ozone for synchronous electrochemical degradation of sulphamethoxazole

YAN Yu¹, WU Chun-du^{1*}, XUE Ming-ming¹, ZHANG Bo^{1,2}

(1. School of the Environment and Safety Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. Changzhou Engineering and Technology Research Institute of Jiangsu University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Sulfamethoxazole (SMX), an antibiotic, is taken as the test object to explore the efficiency of electrochemical synchronous ozone-generating system for degradation of antibiotics-containing wastewater and the degradation mechanism. Current intensity, sulfates content, and initial pH are selected as independent variables, and the degradation rate of SMX is determined by the Box-Behnken design method. Response surface analysis is employed to simulate and analyze the effect of each factor and their interaction on the degradation rate of SMX. The results show that the highest degradation rate of SMX is 99.705% within 30 min when the current intensity is 4.3 A, the content of sulfates is 0.27%, and pH is 5.59. The mechanism analysis shows that the main active substances in the system include O_3 , 1O_2 , $\cdot OH$ and $\cdot O_2^-$, among which O_3 and $\cdot OH$ play major roles.

Key words: sulfamethoxazole; electrochemical oxidation; ozone oxidation; response surface; mechanism

抗生素的滥用导致环境中抗生素的残留问题日益严重,其中,磺胺类抗生素作为当前使用量最大的抗生素之一^[1-3],磺胺甲噁唑(SMX)因其难降解性在环境介质中被频繁检出^[4-5],并且具有“三致性”,对生态环境以及人类健康都产生严重危害^[6-7]。处理SMX的方法主要为物理吸附法和高级氧化法^[8-9]。臭氧氧化法作为一种高级氧化法,通过臭氧直接氧化或者产生羟基自由基间接氧化去除水中难降解的污染物,具有降解效率高且无二次污染的优点被广泛用于水处理^[10]。如朱文秀等^[11]利用磁性非均相臭氧催化剂高效去除磺胺甲噁唑。孟冠华等^[12]以阴离子交换树脂负载水合氧化铁制备催化剂,利用臭氧催化氧化作用,SMX去除率达92.67%。但臭氧气体的制备存在设备复杂、经济性

差、臭氧利用率低等缺点^[13-14],故需一种原位产生臭氧高效降解水中SMX的新方法。

笔者通过电化学同步产生臭氧和具有强氧化性的活性物质实现对SMX的有效降解。探究了电流强度、硫酸盐质量分数、SMX初始质量浓度、初始pH等因素对该体系的影响,确定最佳工艺运行参数并探究其降解机理。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与试剂

仪器:电子分析天平(FA2004)、便携式臭氧分析仪(LH-D01F)、高效液相色谱仪(1260)、直流稳压稳流电源(SW-1800-24V)、蠕动泵(NKCP-S10B)。

试剂:磺胺甲噁唑(生物技术级)、无水硫酸钠

收稿日期:2024-01-11;修回日期:2024-02-29

基金项目:江苏省重点研发计划项目(BE2022338);常州市应用基础研究计划(CJ20220025)

作者简介:晏语(1999-),男,硕士生,主要从事电解臭氧催化氧化研究,yyjx1999@163.com;吴春笃(1962-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事农药高效安全使用与生态修复等方面研究,通讯联系人,wcdjxs@126.com。

(分析纯)、乙酸(分析纯)、乙腈(色谱级)、抗坏血酸(分析纯)、叔丁醇(分析纯)、L-组氨酸(分析纯)等。所有溶液配置均为娃哈哈纯净水。SMX溶液的配制方法:称取0.10 g的SMX于1 000 mL纯水中,待白色粉末溶解后将溶液转移到1 L容量瓶中,用纯水定容后在4℃下保存备用^[15]。

1.2 试验装置

试验装置如图1所示。用Nafion117质子交换膜作为电解质膜与表面镀铂的钛基电极板构成电极组件,两电极板间距为1 mm,电极板的有效面积为50 mm×50 mm。

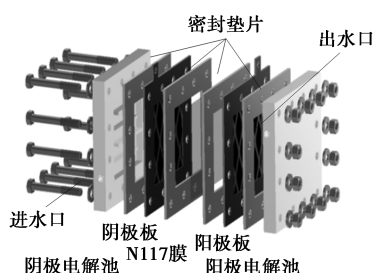


图1 装置设计图

试验流程如图2所示。通过蠕动泵将SMX和硫酸盐溶液分别泵入装置的阳极池和阴极池,在外加直流电源的作用下,电解水产生 H^+ 和 O_2 , H^+ 通过质子交换膜到达阴极,电子通过外部电路传到阴极,最终 H^+ 和电子在阴极相遇发生还原反应产生氢气,阳极发生氧化反应生成臭氧和氧气。

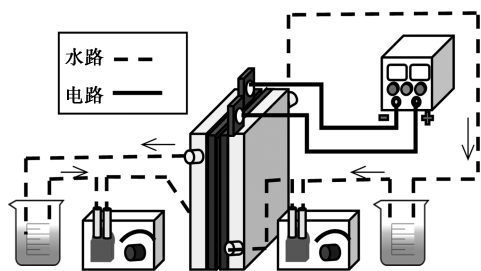


图2 试验流程图

1.3 试验方法

1.3.1 电流大小对SMX降解的影响

在阳极电解池中加入100 mL质量浓度为50 mg/L的SMX溶液,阴极池中加入0.20 g电解质 Na_2SO_4 ,调整电流1、2、3、4、5 A,分别在0、2、4、6、8、10、15、20、25、30 min取样对SMX浓度进行分析,确定最佳电流大小。

1.3.2 硫酸盐浓度对SMX降解的影响

调整电流为最佳电流,阴极池分别加入0.10、0.15、0.20、0.25、0.30 g电解质 Na_2SO_4 ,分别在0、

2、4、6、8、10、15、20、25、30 min取样对SMX浓度进行分析,确定电解质的最佳投加量。

1.3.3 SMX的初始质量浓度对SMX降解影响

调整电流为最佳电流,阴极投加最佳量电解质,SMX初始质量浓度为25、50、75、100 mg/L,分别在0、2、4、6、8、10、15、20、25、30 min取样对SMX质量浓度进行分析,确定最佳的初始质量浓度。

1.3.4 pH大小对SMX降解的影响

调整电流为最佳电流,阴极投加最佳量电解质,SMX初始质量浓度为最佳浓度,调整pH为3、5、7、9,分别在0、2、4、6、8、10、15、20、25、30 min取样对SMX质量浓度进行分析,确定最佳初始pH大小。

1.3.5 利用响应曲面法优化工艺参数

对上述4个影响因素进行单因素试验,得出最佳反应条件。但单因素试验并不能揭示该影响因素是否存在交互作用,且不能区别各因素对该体系影响程度的大小。故应在单因素试验的基础上应用更为全面的响应曲面法来探究影响的因素。

1.4 分析方法

1.4.1 臭氧浓度分析方法

利用陆恒便携式臭氧分析仪(LH-D01F)对臭氧浓度进行检测。将试剂放入比色瓶中,加5 mL水样并摇晃比色瓶约40 s,放入检测槽读数。

1.4.2 SMX浓度分析方法

利用安捷伦高效液相色谱仪对SMX质量浓度进行测定。色谱条件:安捷伦C18色谱柱;流速为1 mL/min;柱温为35℃;进样量为10 μ L;检测波长为270 nm;流动相为 $V(0.20\%$ 乙酸水) $:V(乙腈)=60:40$ 。

1.4.3 中间产物分析方法

利用安捷伦高效液相-三重四级杆串联质谱仪对中间产物进行测定。实验条件:安捷伦C18色谱柱,进样量为5 μ L,流动相为 $V(0.1\%$ 甲酸) $:V(乙腈)=90:10$,流速为0.6 mL/min;电离源(E)在正电离模式下运行,喷雾电压为4.0 kV,气体温度为300℃,气流量为12 L/min;质谱扫描范围为一级50~600 m/z 。将识别的产物与标准化合物进行比对,确定降解SMX的中间产物。

2 结果与讨论

2.1 臭氧浓度分析

调整电流大小,装置运行5 min,在阳极出口测定臭氧质量浓度,结果如表1所示。随着电流的增加测定的臭氧水浓度会随之升高。

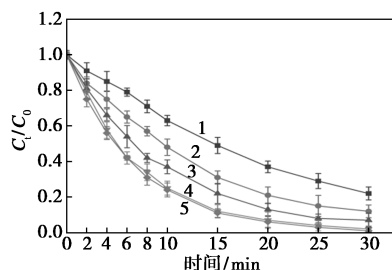
表 1 各电流条件下臭氧浓度

电流/A	1	2	3	4	5
质量浓度/(mg·L ⁻¹)	0.77	0.85	0.92	1.19	1.24

2.2 单因素试验结果分析

2.2.1 电流对 SMX 降解的影响

在硫酸盐质量分数为 0.20%、初始 SMX 质量浓度为 50 mg/L、pH 为 5 的条件下降解 SMX 30 min, 电流对 SMX 降解的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 随着电流的增大, SMX 的降解率从 1 A 时的 78.32% 提高到 4 A 时的 99.05%, 当电流大小由 4 A 继续升高至 5 A 时, 降解率并未大幅增加。

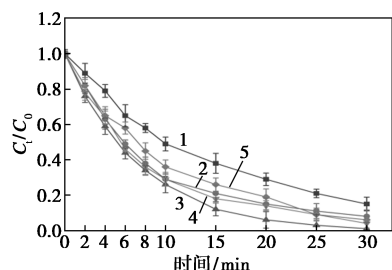


1—1 A; 2—2 A; 3—3 A; 4—4 A; 5—5 A

图 3 电流对 SMX 降解的影响

2.2.2 硫酸盐质量分数对 SMX 降解的影响

硫酸盐质量分数对 SMX 降解的影响如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 随着硫酸盐质量分数的增加, SMX 的降解率呈现上升趋势。由于该体系的质子交换膜具有离子穿透的特性, 大量的 H⁺ 转移到阴极, 使阳极池产生大量的 O₃ 和 ·OH、·O₂ 等自由基^[16], 但当硫酸盐质量分数过高时, 该膜的离子通道会被大量离子堵塞^[17], 使阳极池的 H⁺ 增高, 更容易与羟基、羧基官能团发生亲水结合, 使自由基减少, 降解率也随之降低。



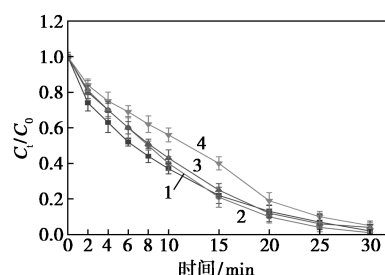
1—0.1%; 2—0.15%; 3—0.2%; 4—0.25%; 5—0.3%

图 4 硫酸盐质量分数对 SMX 降解的影响

2.2.3 初始 SMX 质量浓度对 SMX 降解的影响

初始 SMX 质量浓度对 SMX 降解的影响如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 质量浓度由 25 mg/L 增

加至 100 mg/L, 在试验前 10 min, 降解率随着初始质量浓度的升高而降低; 在 15 min 之后, 其降解率先升高再降低。原因是由于前 10 min 阶段随着体系中 SMX 质量浓度的增加, 会导致体系中自由基的竞争增加, 使大量 SMX 难以被接触, 从而使整体的降解率呈现明显的下降趋势; 随着电解试验时间的延长, 体系中有更多的自由基产生, 降解率的下降趋势越来越小, 质量浓度为 50 mg/L 时, 降解率达到最高。

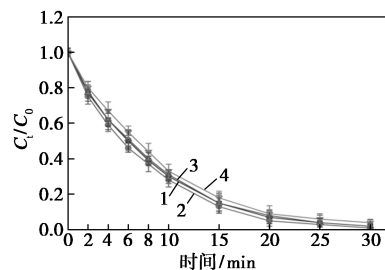


1—25 mg/L; 2—50 mg/L; 3—75 mg/L; 4—100 mg/L

图 5 SMX 初始质量浓度对 SMX 降解的影响

2.2.4 初始 pH 对 SMX 降解的影响

初始 pH 对 SMX 降解的影响如图 6 所示。由图 6 中可以看出, 在初始 pH=3 的条件下, 阳极池中的 H⁺ 增多, 更容易与电极板的表面羟基、羧基官能团发生亲水结合^[18], 从而使阳极池中自由基减少, 能与 SMX 结合的表面活性位点的数量也相对减少, 影响其在该体系中发生氧化还原反应。在初始 pH=5 时, 大量的 H⁺ 转移到阴极池, 阳极池中 H⁺ 相对减少, 溶液中游离型 ·OH 增多, 阳极池中臭氧浓度也更高, 其氧化能力增强, 降解率升高。在初始 pH 为 7 或 9, 呈中性或碱性时, SMX 的降解率降低, 该条件下产生过量的 ·OH 和 ·O₂ 等自由基, 自由基之间会产生自猝灭现象, 从而导致降解率降低^[19]。



1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=7; 4—pH=9

图 6 初始 pH 对 SMX 降解的影响

2.3 响应曲面法优化工艺参数

选用电流大小、硫酸盐质量分数、初始 pH 作为系统模型的自变量, 以电解 30 min 时 SMX 的降解

率为响应因变量,通过 Design-Expert 10 软件进行试验设计,采用 Box-Behnken 设计方案对试验结果进行模拟分析,响应面试验的各因素编码及水平设置如表 2 所示,试验方案及结果如表 3 所示。

表 2 试验设计因素水平及编码

因素	水平及编码				
	未编码	编码	1	0	1
电流/A	x_1	X_1	3	4	5
硫酸盐质量分数/%	x_2	X_2	0.1	0.2	0.3
初始 pH	x_3	X_3	3	5	7

表 3 试验方案和结果

试验序号	编码			实际值			SMX 去除率/%
	X_1	X_2	X_3	x_1	x_2	x_3	
1	0	-1	1	4	0.1	7	92.35
2	-1	0	1	3	0.2	7	80.86
3	1	-1	0	5	0.1	5	93.24
4	0	0	0	4	0.2	5	98.78
5	-1	-1	0	3	0.1	5	81.25
6	0	0	0	4	0.2	5	99.12
7	-1	1	0	3	0.3	5	83.58
8	0	0	0	4	0.2	5	98.69
9	0	1	1	4	0.3	7	95.32
10	1	0	-1	5	0.2	3	98.32
11	-1	0	-1	3	0.2	3	86.21
12	0	1	-1	4	0.3	3	93.58
13	0	0	0	4	0.2	5	98.86
14	1	1	0	5	0.3	5	97.24
15	0	-1	-1	4	0.1	3	92.58
16	0	0	0	4	0.2	5	99.35
17	1	0	1	5	0.2	7	97.68

将表 3 中的试验结果进行回归分析,结果见表 4。得到二次回归方程模型:

$$Y = 98.96 + 6.82A + 1.29B - 0.56C + 0.42AB + 1.18AC + 0.49BC - 6.41A^2 - 3.72B^2 - 1.78C^2$$

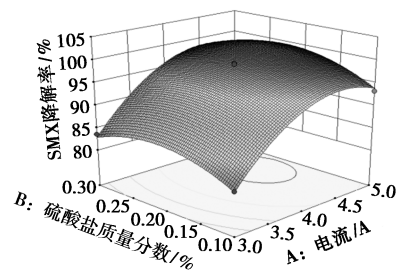
通过对方差分析检验模型的显著性。 P 与显著性对应关系为: $P < 0.05$ 显著, $P < 0.01$ 高度显著^[20]。由表 4 可知,该模型 $P < 0.0001$,表明模型有效,且非常显著;决定系数 $R^2 = 0.9860$,校正决定系数 $R_{adj}^2 = 0.9681$,均大于 0.9,表明模型的回归性较好。因此该模型可用于优化该装置运行条件和预测 SMX 的降解率。

表 4 回归方程的方差分析

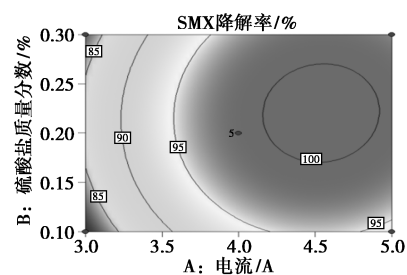
来源	平方和	自由度	均方	F	P
Model	661.25	9	73.47	54.92	<0.0001
A(电流)	372.37	1	372.37	278.33	<0.0001
B(硫酸盐)	13.26	1	13.26	9.91	0.0162
C(pH)	2.51	1	2.51	1.88	0.2132
AB	0.70	1	0.70	0.52	0.4938
AC	5.55	1	5.55	4.15	0.0812
BC	0.97	1	0.97	0.73	0.4226
A^2	173.07	1	173.07	129.36	<0.0001
B^2	58.31	1	58.31	43.58	0.0003
C^2	13.36	1	13.36	9.99	0.0159
残差	9.37	7	1.34		
失拟项	9.07	3	3.02	41.28	0.0018
纯误差	0.29	4	0.073		
总离差	670.62	16			

注:模型中 $R^2 = 0.9860$; $R_{adj}^2 = 0.9681$ 。

为了更直观地观察电流大小、硫酸盐质量分数和初始 pH 及交互作用对 SMX 降解率的影响,建立二阶模型的三维响应曲面和二维等高线,结果如图 7~图 9 所示。由图 7(a)中可以看出,随电流增大和硫酸盐质量分数的增加,SMX 的降解率先升高后略降低,电流-硫酸盐质量分数三维响应曲面整体坡面呈斜坡向上趋势,说明电流与硫酸盐质量分数交互作用对 SMX 降解率影响较小。但电流超过 4 A、硫酸盐质量分数高于 0.20% 时,SMX 降解率略有降低,说明过量的硫酸盐和较大的电流不利于降解 SMX。从图 7(b)中可以看出,电流与硫酸盐质



(a) 响应曲面



(b) 等高线

图 7 电流-硫酸盐质量分数对 SMX 降解率的影响

量分数存在交互作用,但对 SMX 降解率影响较小。

由图 8(a)中可以看出,pH 在 3~5 范围内,降解率逐渐升高,在 pH 大于 5 后略微下降,且电流比初始 pH 曲面变化更为明显,电流对 SMX 降解率影响更大。从图 8(b)中可以看出,电流与初始 pH 的交互作用较明显。

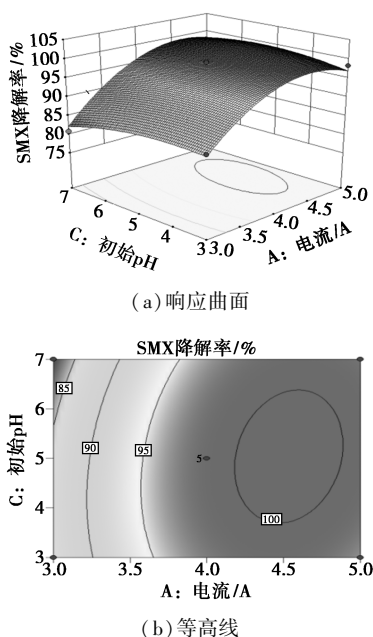
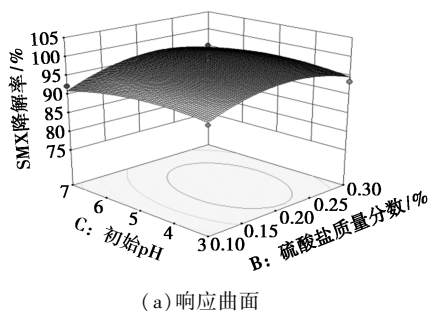


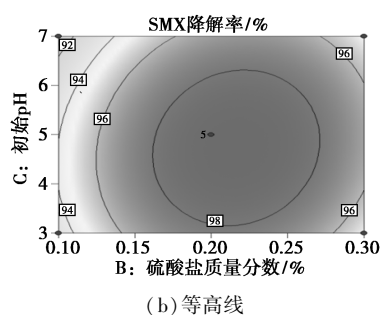
图 8 电流-初始 pH 对 SMX 降解率的影响

由图 9(a)中可以看出,随着硫酸盐质量分数的增加和初始 pH 的升高,SMX 去除率先升高后略微降低;说明硫酸盐质量分数-初始 pH 三维响应曲面呈类似凸面体,说明硫酸盐质量分数与初始 pH 的交互作用对 SMX 降解率影响较大。由图 9(b)中可以看出,等高线呈椭圆形分布,说明硫酸盐质量分数与初始 pH 存在交互作用,且对 SMX 去除率影响较明显。

通过分析得最佳工艺条件:电流大小为 4.3 A,硫酸盐质量分数为 0.27%、pH 为 5.59,此时,SMX 降解率为 99.705%。在最佳工艺参数下进行 3 次平行试验,结果 SMX 降解率平均为 99.16%,采用响应面分析法优化得到的最佳工艺参数真实可靠。



(a) 响应曲面



(b) 等高线

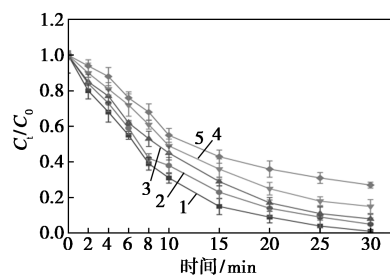
图 9 硫酸盐质量分数-初始 pH 对 SMX 降解率的影响

2.4 降解机理与路径分析

2.4.1 降解机理分析

推测电解臭氧氧化体系的降解机理有 3 种可能:臭氧直接氧化,即在阳极池中臭氧分子利用其强氧化性直接氧化 SMX;阳极直接氧化;自由基间接氧化反应,臭氧分解和电解形成的氧化性较强的自由基与 SMX 的活泼结构单元发生氧化反应。

抗坏血酸可作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)等捕获剂^[21]。因此,用抗坏血酸作自由基的抑制剂来探究该试验体系是否存在自由基反应,结果如图 10 所示。从图 10 中可以看出,当加入抗坏血酸 5 mmol 时,SMX 的降解率为 94.65%,说明对该体系有一定的抑制作用。随着抗坏血酸的增加,降解率也是逐渐降低,抗坏血酸增加到 30 mmol 时,降解率下降了 26.58%,证明该体系中有自由基参与氧化反应。

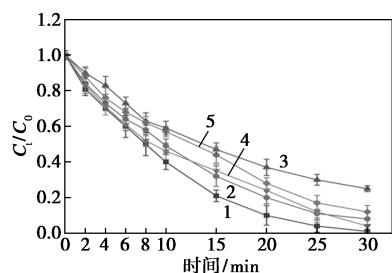


1—未加抗坏血酸;2—5 mmol;3—10 mmol;4—20 mmol;
5—30 mmol

图 10 抗坏血酸对 SMX 降解的影响

叔丁醇(TBA)与 $\cdot\text{OH}$ 迅速反应,与臭氧的反应速率常数为 $3 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,远小于与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数 $6 \times 10^8 \text{ m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,故用叔丁醇作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的捕获剂^[22]。为进一步深入研究该体系中是否存在单态氧($^1\text{O}_2$)参与反应,选择 L-组氨酸对单态氧($^1\text{O}_2$)进行捕捉,结果如图 11 所示。从图 11 中可以看出,当叔丁醇加入 250 mmol 时,SMX 的

降解率降低了 24.31%, 随着 L-组氨酸物质的量的增加, 对 SMX 的降解产生抑制作用。



1—未加捕获剂; 2—100 mmol 叔丁醇; 3—250 mmol 叔丁醇;
4—5 mmol 组氨酸; 5—10 mmol 组氨酸

图 11 叔丁醇和组氨酸对 SMX 降解的影响

综上所述, 加入过量的抗坏血酸、叔丁醇和 L-组氨酸后, 仍有 SMX 被降解。虽然叔丁醇可抑制 $\cdot\text{OH}$ 的生成, L-组氨酸可以抑制单态氧 ($^1\text{O}_2$), 但不能抑制 O_3 对有机物的直接氧化, 因此, 该体系除了自由基间接降解 SMX 外, 起主要作用是 O_3 和阳极直接氧化 SMX。

2.4.2 中间产物和可能的降解路径分析

在 0、15、30 min 取样, 用 LC-MS 对中间产物进行测定, 结果如表 5 所示。

表 5 中间体分析表

名称	分子式	质荷比 (m/z)	结构
SMZ	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$	254	
266 P1	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$	266	
282 P2	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$	282	
253 P3	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	253	
268 P4	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$	268	
298 P5	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$	298	
269 P6	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$	269	
285 P7	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$	285	

226 P8	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$	225	
299 P9	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$	298	
317 P10	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$	317	
201 P11	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	200	
202 P12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_5\text{S}$	201	
138 P13	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	138	
207 P14	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$	206	
179 P15	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$	178	

通过产物的结构和类型的分析, 推测其降解的路径如图 12 所示, 反应表现为:

(1) 磺胺甲噁唑通过氨基被氧化, 得到亚硝基取代的氧化产物 266 P1, 进一步亚硝基被氧化得到硝基取代产物 282 P2, 更进一步表现为甲噁唑的甲基氧化得到产物 298 P5, 以及通过硝基的脱除氧化得到产物 253 P3, 再通过苯环的氧化羟基化得到产物 269 P6。产物 282 P2 的降解还表现为噁唑环的氧化开环得到产物 285 P7, 再通过甲基的氧化得到产物 299 P9, 再继续被氧化得到产物 317 P10, 此外产物 282 P2 的降解还表现为由噁唑环的氧化开环得到产物 226 P8。上述产物进一步降解还表现为通过磺胺基与噁唑环相连的 C—N 键断裂得到对硝基苯磺酰胺 201 P11, 进一步氧化得到对硝基苯磺酸 202 P12, 再降解得到对硝基苯酚 138 P13。

(2) 通过甲噁唑的甲基的氧化得到产物 268 P4, 进一步发生氨基的氧化得到产物 298 P5。

(3) 通过 C—S 键的氧化断裂及甲基的氧化得到产物 207 P14, 再通过脱羧基及氧化羟基化得到产物 179 P15。

由以上产物氧化降解表现为环的氧化开裂得到小分子的酸, 最终得 H_2O 、 CO_2 、 CO_3^{2-} 、 H_2SO_4 、 H_2SO_3 、 NO_3^- 等, 从而实现化合物的完全降解。

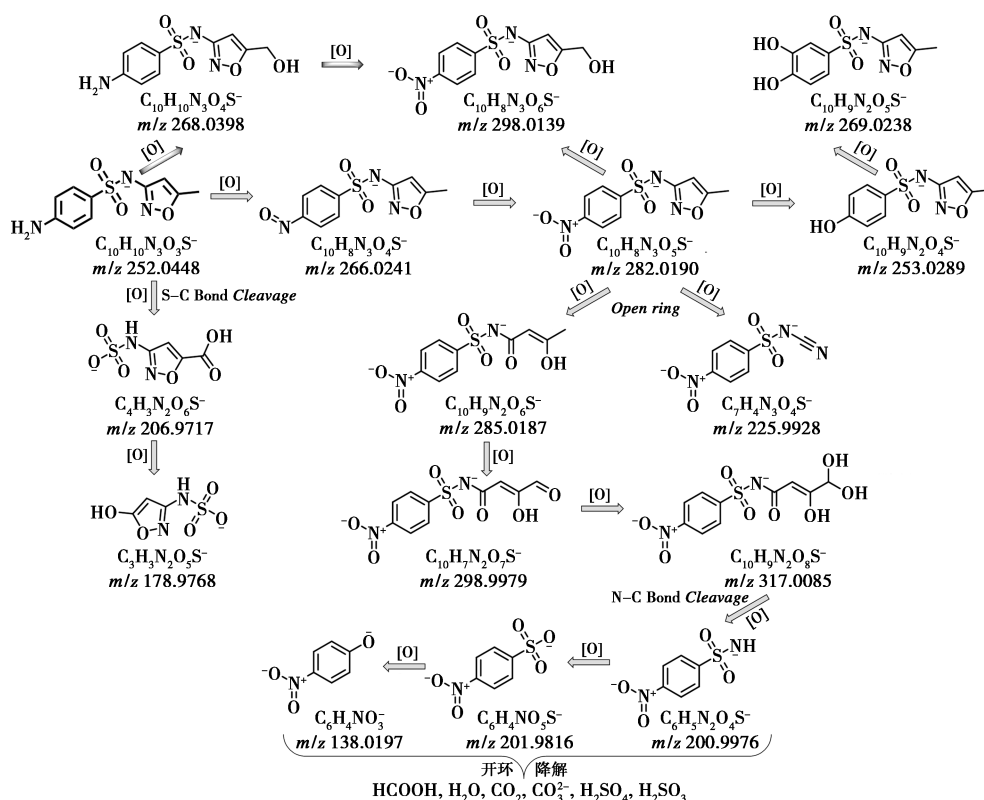


图 12 磺胺甲噁唑可能的降解路径

3 结论

(1) 通过单因素试验确定电化学同步产生臭氧体系的最佳参数范围, 进行响应面设计得到最佳参数: 电流为 4.30 A、硫酸盐质量分数为 0.27%、pH 为 5.59, 运行 30 min 平行试验 3 次, SMX 降解效率平均为 99.16%, 与模型推测效果相符。

(2) 根据试验结果推测该体系作用机理为臭氧、阳极直接氧化和自由基间接氧化反应, 中间产物氧化降解表现为环的氧化开裂得到小分子的酸, 最终得 H₂O、CO₂、CO₃²⁻、H₂SO₄、H₂SO₃、NO₃⁻ 等, 从而实现化合物的完全降解。

(3) 综上所述, 通过电化学同步产生臭氧体系成功实现了对磺胺甲噁唑的高效降解。

参考文献

- [1] 胡华丽, 艾纪星, 张艳, 等. 碳基材料负载 CeO₂ 对磺胺甲噁唑的伏安分析[J]. 现代化工, 2022, 42(11): 111-116, 121.
- [2] Cristina E H, Oscar M, Alba R, et al. Evaluation of linezolid or trimethoprim/sulfamethoxazole in combination with rifampicin as alternative oral treatments based on an in vitro pharmacodynamic model of staphylococcal biofilm[J]. International Journal of Antimicrobial Agents, 2018, 51(6): 854-861.
- [3] 辛浩洋, 张华, 黄健, 等. 磺胺甲噁唑对除磷微生物胞内聚合物的影响研究[J]. 水处理技术, 2023, 49(10): 113-117.
- [4] 向令, 李佳乐, 孙占学, 等. Fe(II) 激活过硫酸钠去除水中磺胺甲噁唑研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(12): 68-72.
- [5] Zhang G D, Liu X H, Lu S Y, et al. Occurrence of typical antibiotics in Nansi Lake's inflowing rivers and antibiotic source contribution to Nansi Lake based on principal component analysis-multiple linear regression model[J]. Chemosphere, 2020, 242: 125269.
- [6] 赵世雄, 刘立恒, 张学洪, 等. Fenton 氧化降解水中磺胺甲噁唑的研究[J]. 水处理技术, 2022, 48(8): 63-66.
- [7] 吕苏云, 杨文涵, 王聪, 等. Co₃N-TiO₂@C 的制备及其光催化降解水中抗生素的研究[J]. 现代化工, 2022, 42(2): 131-135, 141.
- [8] 谢胜, 李娟英, 赵庆祥. 磺胺类抗生素的活性炭吸附过程研究[J]. 环境工程学报, 2012, (2): 483-488.
- [9] Liu Xiaowei, Chen Chen, Chen Peng, et al. Ultrafast degradation of SMX and TC by CoSiO_x activated peroxydisulfate: Efficiency and mechanism[J]. RSC Advances, 2023, 13(5): 3103-3111.
- [10] Zhang Jing, Lv Shaoyan, Yu Qian, et al. Degradation of sulfamethoxazole in microbubble ozonation process: Performance, reaction mechanism and toxicity assessment[J]. Separation & Purification Technology, 2023, 311: 123262.
- [11] 朱文秀, 李海普, 杨兆光. 磁性催化剂 Mn-Fe/ACs: 非均相催化臭氧氧化水中抗生素的研究[J]. 安徽农学通报, 2021, 27(18): 147-152.
- [12] 孟冠华, 丁素云, 刘宝河, 等. D201 树脂负载水合氧化铁催化臭氧氧化磺胺甲噁唑[J]. 功能材料, 2022, 53(2): 2026-2032.

(下转第 154 页)

的主要原因。从图 8(d) 中可以看出,进一步对 Cr0.075-NFPP@3% CNT 的循环性能分析表明,该材料在 10 C 高倍率条件下循环 500 圈后容量保持率仍高达 92.37%,表现出优异的结构稳定性。

4 结论

采用喷雾干燥法成功制备得到纯相 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ (x 分别为 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10) 复合材料。通过适量 Cr^{3+} 掺杂降低了电荷传递阻抗,提高了材料本征导电性,改善了充放电性能。当 Cr^{3+} 掺杂量 x 为 0.075 时电化学性能最佳。在此基础上通过适量复合 CNT 形成了更佳的导电网络,进一步降低了电荷传递阻抗,提升了材料的比容量以及高倍率循环稳定性。其中,Cr0.075-NFPP@3% CNT 复合材料性能最优,20 C 倍率下放电比容量达到 87.11 mAh/g,10 C 倍率下循环 500 次后容量保持率高达 92.37%。结果表明, Cr^{3+} 掺杂和碳纳米管复合是提升 NFPP 高倍率充放电性能的有效策略。

参考文献

- [1] 白晓宇,郭文林,任志强,等.钠离子电池正极材料最新进展[J].现代化工,2023,43(4):76-80.
- [2] Kim H, Park I, Seo D H, *et al.* New iron-based mixed-polyanion cathodes for lithium and sodium rechargeable batteries; Combined first principles calculations and experimental study[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(25): 10369-10372.
- [3] 曹鑫鑫,周江潘,安强,等.钠离子电池磷酸盐正极材料研究进展[J].物理化学学报,2020,36(5):1905018.
- [4] Zhang L M, He X D, Wang S, *et al.* Hollow-sphere-structured $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$ as a cathode material for sodium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13: 25972-25980.
- [5] Pu X J, Wang H M, Yuan T C, *et al.* $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ nanospheres as low-cost, high-performance cathode material for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2019, 22: 330-336.
- [6] Xiong F Y, Li J T, Zuo C L, *et al.* Mg-doped $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$ composite with enhanced intercalation pseudocapacitance for ultra-stable and high-rate sodium-ion storage

(上接第 148 页)

- [13] 王箫,马维超,赵雷,等. Co_3O_4 催化臭氧氧化降解水中酮基布洛芬的研究[J].工业水处理,2023,43(7):94-103.
- [14] 李玥.抗生素废水处理技术进展综述[J].广东化工,2023,50(15):137-138,130.
- [15] 莫耀钧,隋铭皓.亚铁活化过氧乙酸降解水中磺胺甲噁唑:投药策略和反应机理[J].水处理技术,2023,49(6):33-38.
- [16] 李海云,衣颖,范云双,等.硼掺杂金刚石电极电解水制备臭氧技术研究[J].应用化工,2021,50(5):1254-1258.
- [17] 杨芬.PEM 水电解器杂质离子的影响[D].武汉:武汉大学,2012.

[J]. Adv Funct Mater, 2023, 33: 2211257.

- [7] Wu X H, Zhong G M, Yang Y. Sol-gel synthesis of $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)/\text{C}$ nanocomposite for sodium ion batteries and new insights into microstructural evolution during sodium extraction[J]. Journal of Power Sources, 2016, 327: 666-674.
- [8] Li X Q, Zhang J H, Zhang Y, *et al.* A facile ball-milling preparation strategy of nitrogen-doped carbon coated $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ nano-flakes with superior sodium ion storage performance [J]. Chemical Engineering Science, 2022, 260: 117951.
- [9] Li X Q, Zhang Y, Zhang B L, *et al.* Mn-doped $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ facilitating Na^+ migration at low temperature as a high performance cathode material of sodium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2022, 521: 230922.
- [10] Cao Y J, Xia X P, Liu Y, *et al.* Scalable synthesizing nanospherical $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ growing on MCNTs as a high-performance cathode material for sodium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2020, 461: 228130.
- [11] Li Z, Zhang Y, Wang Y G. High-power and low-cost sodium-ion batteries with a wide operation temperature from -70°C to 130°C [J]. SmartMat, 2023, 4: 1191-1200.
- [12] Zhao A, Yuan T, Li P, *et al.* A novel Fe-defect induced pure-phase $\text{Na}_4\text{Fe}_{2.91}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ cathode material with high capacity and ultra-long lifetime for low-cost sodium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2022, 91: 106680.
- [13] Shin H C, Park S B, Jang H, *et al.* Rate performance and structural change of Cr-doped LiFePO_4/C during cycling[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(27): 7946-7951.
- [14] 李宇展,周震,任俊霞,等.铬掺杂的锂离子电池正极材料 LiVPO_4F 的制备以及电化学行为的研究(英文)[J].无机化学学报,2006,(3):477-482.
- [15] Criado A, Lavela P, Pérez-Vicente C, *et al.* Effect of chromium doping on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ as promising positive electrode for sodium-ion batteries [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 856: 113694.
- [16] Ruan Y L, Wang K, Song S D, *et al.* Improved structural stability and electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material by Cr doping[J]. Ionics, 2017, 23: 1097-1105.
- [17] Xiao L F, Ji F J, Zhang J X, *et al.* Doping regulation in polyanionic compounds for advanced sodium-ion batteries [J]. Small, 2023, 19: 2205732.
- [18] Yuan T C, Wang Y X, Zhang J X, *et al.* 3D graphene decorated $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ microspheres as low-cost and high-performance cathode materials for sodium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2019, 56: 160-168. ■
- [18] 王红斌,杨敏,宁平,等.腐殖酸自水溶液中吸附亚甲基蓝的热力学与机理研[J].化学研究与应用,2002,14(4):449-451.
- [19] 于华芹,石伟,徐会君,等.Co-Mn/ γ - Al_2O_3 催化剂的制备及其催化性能[J].中国给水排水,2023,39(17):113-117.
- [20] 蒲权文,赵家春,李博.响应曲面法优化碳分法回收碱浸后液中铝的研究[J].有色冶金节能,2022,38(5):16-20.
- [21] 李艳,巩士磊,车影,等.Fenton 反应考察抗坏血酸清除羟基自由基能力及动力学[J].应用化学,2015,32(8):948-954.
- [22] 王吉坤,李阳,陈贵锋,等.臭氧催化氧化降解煤化工高盐废水有机物的机理[J].化工进展,2022,41(1):493-502. ■