

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.02.006

多通道活性炭基导电炭膜的制备及其对盐酸四环素废水的降解性能

王虹^{1,2}, 蔡超逸^{1,2}, 韩静^{1,2}, 杨睿舟^{1,2}

(1. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387)

摘要: 为高效降解盐酸四环素(TCH)废水,以活性炭为原料,制备了多通道活性炭基导电炭膜(ECM)。采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、拉曼光谱仪(Raman)等技术对ECM的形貌与结构进行表征;采用循环伏安性能测试(CV)、电化学阻抗谱测试(ELS)等表征手段分析了导电炭膜的电化学活性,并采用ECM膜电极材料设计构建新型的电催化膜反应器(ECMR),研究ECMR催化降解TCH的性能。结果表明:所制备的ECM具有发达的孔隙结构和较好的机械强度与导电性,孔隙率为43.2%、抗折强度为14.3 MPa、电导率为6 275 S/m;在外加电压为2.5 V、TCH质量浓度为50 mg/L、停留时间为5 min的条件下,ECM对TCH的去除率为85%,对总有机碳(TOC)的去除率为72%,且经10次循环使用后其降解性能基本保持稳定,表明ECM是良好的导电膜材料,在处理抗生素废水领域中展现出了巨大潜力。

关键词: 导电炭膜;多通道活性炭膜;电催化膜反应器;盐酸四环素;废水降解

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)02-0037-06

Preparation of multi-channel activated carbon-based conductive carbon membrane and its catalytic degradation on tetracycline hydrochloride wastewater

WANG Hong^{1,2}, CAI Chaoyi^{1,2}, HAN Jing^{1,2}, YANG Ruizhou^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: For efficient degradation of tetracycline hydrochloride (TCH) wastewater, a multi-channel activated carbon based conductive carbon membranes (ECM) were prepared from activated carbon. The morphology and structure of ECM were characterized using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and other techniques. The electrochemical activity of the conductive carbon membrane was analyzed using characterization methods such as cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (ELS), etc. The ECM membrane electrode materials were also used to design and construct a novel electrocatalytic membrane reactor (ECMR), and the performance of ECMR in the catalytic degradation of tetracycline hydrochloride (TCH) was investigated. The results show that the prepared multi-channel activated carbon based conductive carbon membrane has a porosity of 43.2%, a flexural strength of 14.3 MPa and an electrical conductivity of 6 275 S/m. It has a well-developed pore structure and good mechanical strength and electrical conductivity. In addition, under the conditions of applied voltage of 2.5 V, TCH concentration of 50 mg/L and residence time of 5 min, the removal rate of TCH by ECM is 85% and the removal rate of total organic carbon (TOC) is 72%. These results show that ECM is a good conductive membrane material and has shown great potential in the field of treating antibiotic wastewater.

Key words: conductive carbon membrane; multi-channel activated carbon membrane; electrocatalytic membrane reactor; tetracycline hydrochloride; wastewater degradation

收稿日期: 2023-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(21676200);教育部创新研究团队项目(IRT-17R80);天津市科技计划项目(17JCYBJC19800、18PTZWHZ00210)

通信作者: 王虹(1978—),女,博士,副教授,主要研究方向为电催化在水处理中的应用。E-mail:waho7808@163.com

随着科技的发展, 抗生素已成为防治人类和动物细菌感染最为有效的药物之一, 它能够有效抑制细胞、病毒等有害细胞的繁殖, 从而有效地减少患病几率, 在全世界范围内得到了广泛使用^[1-3]。抗生素类有机污染物是水体中最常见的污染源, 它们可以通过医药制造、人体代谢、畜牧业、水产养殖业等活动进入水体。由于其不易降解, 因此在土壤、沉积物、水环境等^[4-6]多个体系中都能发现抗生素类有机污染物的存在。目前工业上采用的抗生素废水处理技术主要包括物理法(吸附法)、化学法(过硫酸盐氧化法、芬顿氧化法、光催化氧化法、电化学氧化法等)、生物法(生物接触氧化法、厌氧污泥床法等)以及膜分离法。近年来, 膜分离耦合高级氧化技术受到大家的重视, 其中电催化膜技术依靠电催化氧化与膜分离的协同作用实现反应分离一体化^[7-8]。由于电催化膜具有膜分离和电催化降解的双重作用, 因此可有效地去除水中有机物, 在防止膜污染、降解有机物等方面具有其他水处理工艺所不具备的优势。

导电膜材料是电催化膜技术的核心, 常用的导电膜材料主要是钛基电催化膜和导电高分子膜, 然而, 这些膜材料普遍存在制备过程复杂和成本较高等问题。因此, 制备一种导电性能优异、价格低廉的膜材料成为亟需解决的问题。炭膜作为一种新型的多孔无机膜, 由含炭物质经高温热解制备而成^[9-10], 其具有较高的抗折强度、更好的热稳定性, 同时还拥有出色的导电特性, 在许多工业领域具有相当大的应用潜力。而活性炭具有比表面积高、吸附性能强等特点, 可以很好地解决炭膜比表面积小的问题。基于此, 本文以高比表面积的活性炭(AC)为原料, 制备多通道活性炭基导电炭膜, 考察导电炭膜的物理性能和电化学性能, 并以导电炭膜为阳极构建新型的电催化膜反应器, 考察其对盐酸四环素(TCH)废水的电催化能力。

1 实验部分

1.1 实验试剂和设备

试剂: 活性炭, 巩义市万家净环保材料有限公司; 氢氧化钠、无水乙醇、氯化钾、铁氰化钾、硫酸钠, 均为天津市风船化学试剂科技有限公司; TCH, 西格玛奥德里奇贸易有限公司(上海)。

设备: Gemini SEM500 型场外发射扫描电子显微镜, 德国蔡司公司; Porolux 1000 毛细流孔径分析仪, 比利时普罗美特有限公司; DJMAX-250 型 X 射线衍射仪, 日本理学公司; XploRAPlus 型拉曼光谱仪, 日本

堀场公司; CHI660E 型电化学工作站, 上海辰华公司; UV-1100 型紫外可见分光光度计, 中国 MAPADA; DI 1020A 型总有机碳测试仪, 日本岛津公司。

1.2 活性炭基导电炭膜的制备

导电炭膜的制备流程如图 1 所示。

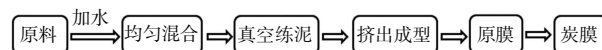


图 1 多通道活性炭基导电炭膜的制备流程

Fig.1 Preparation process of multi-channel activated carbon based conductive carbon membrane

具体步骤为: 以粉末活性炭为原料, 加入一定量的粘结剂及适量的水均匀混合, 经过抽真空排气练泥、挤压成型、干燥等步骤, 制得原膜。在惰性气体的保护下对原膜进行 1 000 °C 高温处理, 制得多通道导电炭膜, 如图 2 所示。



图 2 多通道导电炭膜实物

Fig.2 Physical view of multi-channel conductive carbon membrane

1.3 炭膜测试与表征

采用德国 Gemini SEM500 型场外发射扫描电子显微镜观测炭膜样品的表面微观形貌; 采用毛细流孔径分析仪测试炭膜的孔径分布; 根据国标 GB1996-80 测试炭膜孔隙率; 采用 DJMAX-250 型 X 射线衍射仪和 XploRAPlus 型拉曼光谱仪表征炭膜的微结构; 采用 CHI660E 型电化学工作站在 1 mmol/L 的 $K_3[Fe(CN)_6]$ 和 500 mmol/L KCl 的混合溶液中测试 ECM 的电化学性能, 扫描速率为 10 mV/s, 电压范围为 -0.2~0.7 V; 采用数显式抗折强度测试仪(SKZ)测试制备的多通道导电炭膜的抗折强度, 将测试数据带入公式(1)。

$$R_t = \frac{3PL}{2bh^2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: R_t 为抗折强度(MPa); P 为样品承受最大负荷(N); L 为两支点间距(mm); b 为样品宽度(mm); h 为样品厚度(mm)。

1.4 抗生素废水的降解

以 TCH 为目标污染物, 利用蠕动泵为膜分离提供动力, 以长度为 100 mm 的多通道板状炭膜为阳极, 不锈钢网为阴极, 与直流电源连接, 构建电催化膜反应器(ECMR), 如图 3 所示。

采用 UV-1100 型紫外可见分光光度计在 357 nm

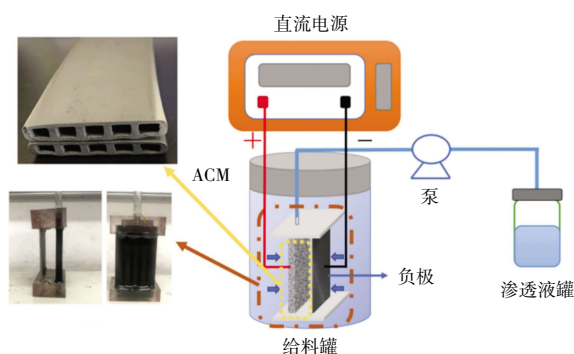


图3 新型电催化膜反应器(ECMR)示意

Fig.3 Schematic of new ECMR

波长处测量 TCH 的浓度;采用 DI 1020A 型总有机碳测试仪测量进料溶液和渗透液中的总有机碳(TOC)。TCH、TOC 去除率计算式为:

$$R_1 = \frac{C_{i1} - C_{p1}}{C_{i1}} \times 100\% \quad (2)$$

$$R_2 = \frac{C_{i2} - C_{p2}}{C_{i2}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: R_1 为 TCH 去除率(%); R_2 为 TOC 去除率(%); C_{i1} 、 C_{p1} 分别为原料液和透过液中 TCH 的质量浓度(mg/L); C_{i2} 、 C_{p2} 分别为原料液和透过液中 TOC 的质量浓度(mg/L)。

为考察 ECM 电极催化降解 TCH 的循环稳定性,新型 ECMR 在电压为 2.5 V、TCH 质量浓度为 50 mg/L、停留时间为 5 min 的反应条件下,重复使用 ECM 电催化膜 10 次,对 TCH 废水进行去除,每次反应时间为 5 h,每次反应完后,用去离子水反复冲洗 8 h,然后在 60 °C 下干燥。

2 结果与讨论

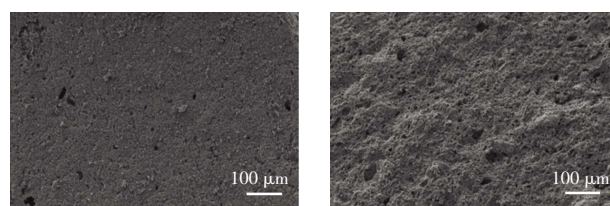
2.1 ECM 的物理性能

ECM 的物理性能:抗折强度为 14.3 MPa;电导率为 6 275 S/m;纯水通量为 415 L/(m²·h·MPa);孔隙率为 43.2%。可见 ECM 具有较高的力学性能和优异的导电性,是一种良好的导电膜材料。

2.2 ECM 的结构表征

2.2.1 SEM 图

采用 SEM 对 ECM 的表面及断面进行表征,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,ECM 主要由大量的炭颗粒堆积而成,表面和断面上都存在很多明显的小孔,整体上呈现发达的多孔结构,与其较高的孔隙率(43.2%)相吻合。这可能是由于原料在炭化过程中热分解产生的气体析出造成的。



(a) ECM 表面

(b) ECM 横截面

图4 ECM 的 SEM 图

Fig.4 SEM images of ECM

2.2.2 孔径分布

ECM 的孔径分布如图 5 所示。由图 5 可见,ECM 的孔径主要分布在 0.12~0.38 μm,平均孔径为 0.26 μm,这表明炭膜是一种孔隙发达的微孔膜,与 SEM 分析结果相吻合。

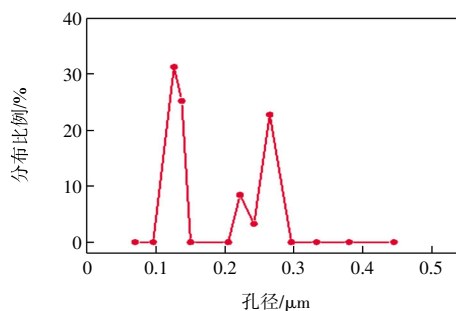


图5 ECM 的孔径分布

Fig.5 ECM pore size distribution

2.2.3 XRD 分析

ECM 的 XRD 谱图如图 6 所示。

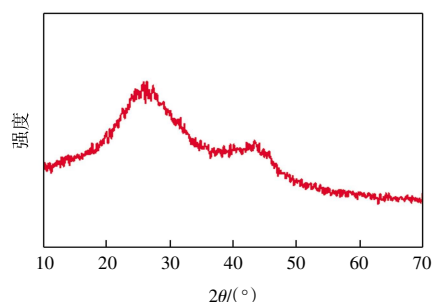


图6 ECM 的 XRD 图

Fig.6 XRD plots of ECM

由图 6 可知,ECM 的 XRD 谱图中包含 2 个炭微晶的特征峰:002 面衍射峰($2\theta \approx 25^\circ$)和 100 面衍射峰($2\theta \approx 44^\circ$),这也表明炭膜中存在明显的炭微晶结构;2 个衍射峰的峰宽均较宽,表明炭微晶的有序性较差;此外,ECM 几乎没有杂峰。由此表明,本文所制备的 ECM 化学性质稳定,成分单一,在大规模生产上更具优势。

2.2.4 拉曼光谱分析

拉曼光谱已被证实是一种用于碳基材料的强大

的结构探测技术。其 D 带与 G 带的强度比(I_D/I_G)可以反映样品的缺陷和有序程度,ECM 的拉曼光谱如图 7 所示。由图 7 可知,ECM 的 I_D/I_G 为 1.12,远高于商业化的石墨电极。由此表明,ECM 碳结构的有序性较差,含有较多的非晶态碳和缺陷结构。

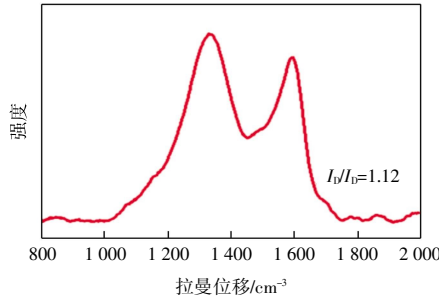


图 7 ECM 的拉曼光谱

Fig.7 Raman spectra of ECM

2.3 ECM 的电化学性能

为表征 ECM 膜电极的电化学性能,首先采用循环伏安法对其进行测试,结果如图 8 所示。由图 8 可见,ECM 在 0.1~0.3 V 处观察到一对氧化还原峰,对应于 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 之间的转化^[11],其峰电流的大小可以表征电化学反应的快慢,在 10 mV/s 的扫描速率下 ECM 的电流峰值为 8.67 mA。这表明 ECM 具有良好的电催化氧化活性。

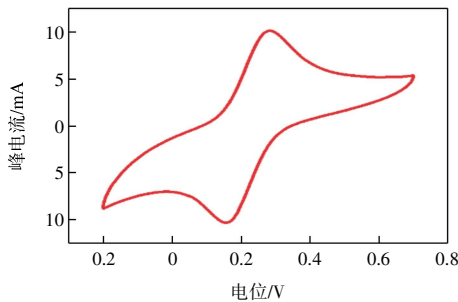


图 8 ECM 的 CV 曲线

Fig.8 CV curves of ECM

本文采用交流阻抗平面谱图(EIS)进一步表征 ECM 膜电极和电解质之间的电荷转移电阻(R_a),结果如图 9 所示。由图 9 可知,高频区的半圆环代表电极表面的电荷传导,而低频区的直线则反映出电极的电子传输阻力^[12];ECM 的电化学转移电阻仅为 5.69 Ω ,表明 ECM 阻抗较小,具有较好的电子传输能力,有利于电极反应过程中的电荷传递。

2.4 ECM 对 TCH 的催化降解能力

2.4.1 施加电压的影响

不同电压下,ECM 催化降解 TCH 废水的结果如图 10 所示。

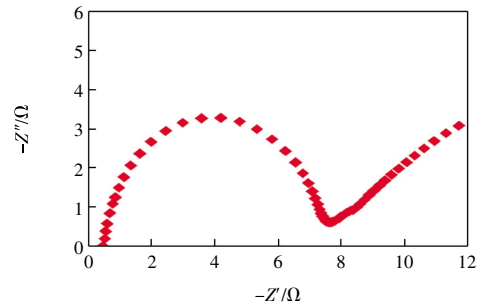
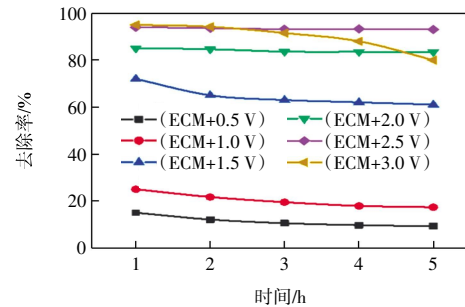
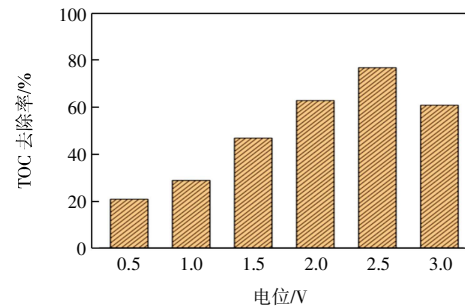


图 9 ECM 的 EIS Nyquist 谱图

Fig.9 EIS Nyquist spectra of ECM



(a) 不同电压下 ECM 对 TCH 的去除效率



(b) 不同电压下 ECM 对 TOC 的去除效率

图 10 ECM 膜电极构建 ECMR 在不同电压下对 TCH 的去除效率

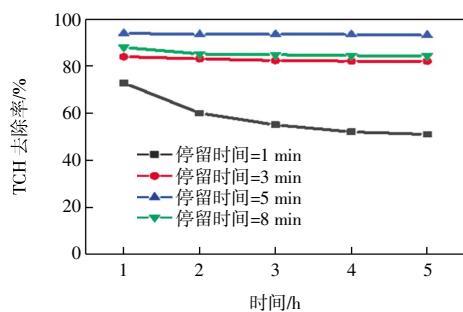
Fig.10 Removal efficiency of TCH by ECMR constructed with ECM membrane electrode at different voltages

由图 10 可见,当电压为 0.5 V 时,ECM 对 TCH 的去除效率较低(<20%);当外加电压提高到 2.5 V 时,ECM 对 TCH、TOC 的去除效率分别达到 85%和 72%,这主要归功于 ECM 对 TCH 分子的电催化氧化耦合作用,促使 TCH 高效降解;然而,当进一步增加电压至 3 V 时,ECM 对 TCH、TOC 的去除率分别降低至 78%、59%,这主要是由于外加电压进一步提高,ECM 电极表面发生电解水的副反应,进而与 TCH 的降解形成竞争关系^[13],最终抑制了 TCH 的降解。

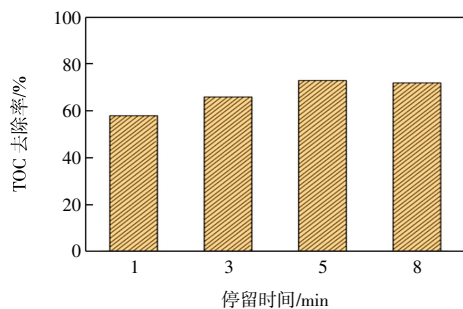
2.4.2 停留时间的影响

不同停留时间下,ECM 催化降解 TCH 废水的结果如图 11 所示。由图 11 可见,随着停留时间从 1 min 增加到 8 min 时,TCH、TOC 的去除效率分别从 52%和

63%增加到83%和72%。这是因为在一定条件下,ECM产生氧化活性物质的速率是一定的,停留时间的增加促使更多的羟基自由基与TCH发生反应^[14]。因此,适当提高停留时间,会提高TCH、TOC的去除率,但过长的停留时间会生成较多的中间产物在膜内孔中留存,继续降解消耗一部分电能,造成TCH降解率下降。



(a) 不同停留时间下 ECM 对 TCH 的去除效率



(b) 不同停留时间下 ECM 对 TOC 的去除效率

图 11 ECM 膜电极构建 ECMR 在不同停留时间下对 TCH 和 TOC 的去除效率

Fig.11 Removal efficiency of TCH and TOC by ECMR constructed with ECM membrane electrode at different residence times

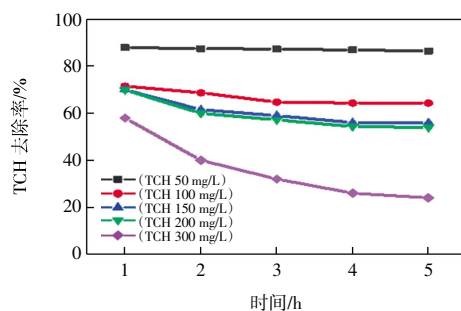
2.4.3 TCH 浓度的影响

原料液中不同 TCH 浓度条件下,ECM 催化降解 TCH 废水的结果如图 12 所示。由图 12 可见,当 TCH 初始质量浓度为 50 mg/L 时,TCH 去除率保持较高水平($\geq 80\%$),TOC 去除率也较高;但当原料液中 TCH 质量浓度进一步增加到 300 mg/L 时,TCH 的去除效率迅速下降至 52%,TOC 去除率也快速下降。这是由于 ECM 膜电极中活性位点是有限的,当 TCH 浓度过高时,会使一部分 TCH 分子无法接触到膜表面的活性位点^[15],因此反应效率降低。

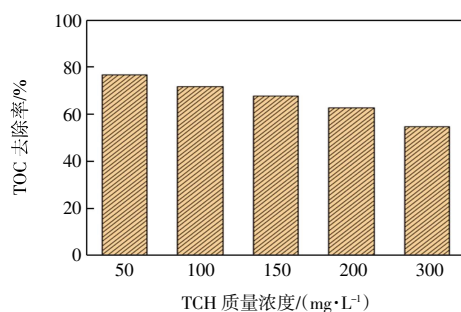
2.4.4 ECM 的稳定性

ECM 对 TCH 催化降解的循环稳定性如图 13 所示。

由图 13 可知,在经过 6 次以上循环实验后,ECM 膜电极构建的 ECMR 对 TCH 和 TOC 的去除性能出现了轻微的下,这可能是在长时间电化学作用下,有机物分子发生了电聚合反应,在 ECM 表面形成了少



(a) 不同 TCH 浓度下 ECM 对 TCH 去除效率



(b) 不同 TCH 浓度下 ECM 的 TOC 去除效率

图 12 ECM 膜电极构建 ECMR 在不同 TCH 初始质量浓度下的去除效率

Fig.12 Removal efficiency of TCH by ECMR constructed with ECM membrane electrode at different initial concentrations of TCH

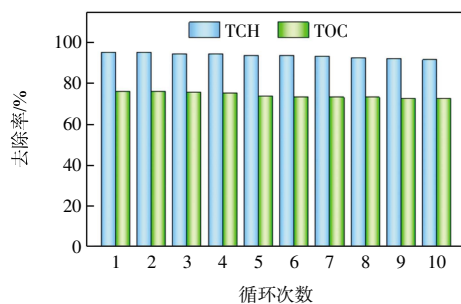


图 13 ECM10 次循环操作对 TCH 和 TOC 的去除效果

Fig.13 Effect of 10 cycles of ECM operation on removal of TCH and TOC

量膜污染造成的^[16-19]。在经过简单反冲洗之后,ECM 的性能即可得到较好的恢复,经过 10 次循环实验后,ECM 膜电极对 TCH 和 TOC 去除率基本分别保持在 85%和 72%左右,这证实了 ECM 膜电极对于 TCH 的催化降解具有较好的稳定性。

3 结论

本文以高比表面积活性炭为原料,经挤出成型制备了导电性能优异的 ECM,并采用 ECM 膜电极材料设计构建新型的 ECMR 用于 TCH 废水的处理。

(1) ECM 抗折强度为 14.3 MPa, 电导率为 6 275 S/m, 孔隙率为 43.2%, 具有优异的导电性能和力学性能。

(2) ECM 具有较高的峰电流值 8.76 mA, 较小的电化学转移阻抗 5.69 Ω , 证明其有着良好的电化学氧化活性和较快的电子迁移速率。

(3) ECM 对 TCH 废水表现出优异的催化降解性能, 在室温条件下, 当电压为 2.5 V、停留时间为 5 min、TCH 质量浓度为 50 mg/L 时, ECM 对 TCH 和 TOC 去除率分别为 85% 和 72%, 经过 10 次循环实验后, 催化性能基本能保持稳定。

参考文献:

- [1] DAGHRIR R, DROGUI P. Tetracycline antibiotics in the environment: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2013, 11(3): 209–227.
- [2] RIZZO L, MANAIA C, MERLIN C, et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: A review[J]. *Science of The Total Environment*, 2013, 447: 345–360.
- [3] OUYANG J B, ZHOU L M, LIU Z R, et al. Biomass-derived activated carbons for the removal of pharmaceutical micropollutants from wastewater: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 253: 117536.
- [4] KOCH N, ISLAM N F, SONOWAL S, et al. Environmental antibiotics and resistance genes as emerging contaminants: Methods of detection and bioremediation[J]. *Current Research in Microbial Sciences*, 2021, 2: 100027.
- [5] 汪涛, 武英欣, 孟令辰, 等. 3 种抗病毒药物在水中的光解动力学[J]. *天津师范大学学报(自然科学版)*, 2023, 43(1): 15–21.
WANG T, WU Y X, MENG L C, et al. Photolysis kinetics of three antiviral drugs in water[J]. *Journal of Tianjin Normal University (Natural Science Edition)*, 2023, 43(1): 15–21 (in Chinese).
- [6] CHATURVEDI P, GIRI B S, SHUKLA P, et al. Recent advancement in remediation of synthetic organic antibiotics from environmental matrices: Challenges and perspective[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 319: 124161.
- [7] ZHANG Q Y, VECITIS C D. Conductive CNT–PVDF membrane for capacitive organic fouling reduction[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 459: 143–156.
- [8] ZAKY A M, CHAPLIN B P. Porous substoichiometric TiO₂ anodes as reactive electrochemical membranes for water treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(12): 6554–6563.
- [9] 惠洪森, 陈子尚, 王崧鸿, 等. 酚醛树脂/活性炭基微孔炭膜制备及结构调控[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(1): 131–138.
HUI H S, CHEN Z S, WANG S H, et al. Fabrication and structure control of phenolic resin/activated carbon-based carbon membrane[J]. *Membrane Science and Technology*, 2020, 40(1): 131–138(in Chinese).
- [10] 熊鸽, 王虹, 惠洪森, 等. 活性炭基微孔炭膜制备及电化学性能[J]. *膜科学与技术*, 2019, 39(5): 37–44, 57.
XIONG G, WANG H, HUI H S, et al. Preparation of activated carbon based microporous carbon membranes and its electrochemical properties[J]. *Membrane Science and Technology*, 2019, 39(5): 37–44, 57(in Chinese).
- [11] RADHI M M, JAFFAR AL–MULLA E A, TAN W T. Electrochemical characterization of the redox couple of Fe(III)/Fe(II) mediated by grafted polymer electrode[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2014, 40(1): 179–192.
- [12] DU S H, WANG L Q, FU X T, et al. Hierarchical porous carbon microspheres derived from porous starch for use in high-rate electrochemical double-layer capacitors[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 139: 406–409.
- [13] 王虹, 万勇, 惠洪森, 等. TiO₂/Ti 电催化膜电极的制备及其对盐酸四环素废水的处理[J]. *天津工业大学学报*, 2021, 40(2): 8–13.
WANG H, WAN Y, HUI H S, et al. Preparation of TiO₂/Ti electrocatalytic membrane electrode and treatment for tetracycline hydrochloride wastewater[J]. *Journal of Tiangong University*, 2021, 40(2): 8–13(in Chinese).
- [14] PACHFULE P, SHINDE D, MAJUMDER M, et al. Fabrication of carbon nanorods and graphene nanoribbons from a metal-organic framework[J]. *Nature Chemistry*, 2016, 8(7): 718–724.
- [15] MENG F N, GAO L G, YAN Y L, et al. Ultra-low-cost coal-based carbon electrodes with seamless interfacial contact for effective sandwich-structured perovskite solar cells[J]. *Carbon*, 2019, 145: 290–296.
- [16] ZHANG Y H, YU T T, HAN W Q, et al. Electrochemical treatment of anticancer drugs wastewater containing 5-fluoro-2-methoxy pyrimidine using a tubular porous electrode electrocatalytic reactor[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 220: 211–221.
- [17] STOLLER M, DI PALMA L, MERLI C. Optimisation of batch membrane processes for the removal of residual heavy metal contamination in pretreated marine sediment[J]. *Chemistry and Ecology*, 2011, 27(S1): 171–179.
- [18] AIKENS D A. Electrochemical methods, fundamentals and applications[J]. *Journal of Chemical Education*, 1983, 60(1): A25.
- [19] PLETCHER D. A first course in electrode processes[J]. *The Royal Society of Chemistry*, 2009, 40(7): 1441–1442.

本文引文格式:

王虹, 蔡超逸, 韩静, 等. 多通道活性炭基导电炭膜的制备及其对盐酸四环素废水的降解性能[J]. *天津工业大学学报*, 2025, 44(2): 37–42.

WANG H, CAI C Y, HAN J, et al. Preparation of multi-channel activated carbon-based conductive carbon membrane and its catalytic degradation on tetracycline hydrochloride wastewater[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(2): 37–42(in Chinese).