

电絮凝-催化氧化联合处理酱油废水

杨天天¹, 刘梅^{1*}, 周颖¹, 李雨贝¹, 杨文静¹, 顾亚红¹, 朱鹏飞^{1,2}

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川成都610500;

2. 西南石油大学油气田应用化学四川省重点实验室, 四川成都610500)

摘要:通过溶胶-凝胶法制备了Cu-Fe-TiO₂/凹凸棒催化剂,并用FT-IR、XRD和SEM技术对其结构进行表征。采用电絮凝-催化氧化联合工艺对酱油废水进行处理,通过单因素法优化了各反应条件。结果表明,催化剂主要呈棒状或块状结构,TiO₂主要分布在凹凸棒表面或层间,部分Cu、Fe掺入了TiO₂晶格,Cu-Fe-TiO₂/凹凸棒催化剂复合成功。在电压为25 V、pH为8、反应时间为30 min的情况下进行电絮凝后,调节废水pH为2左右,加入5 mL 0.05 mol/L的K₂S₂O₈,与1 g/L自制的催化剂进行催化氧化处理,出水与原废水相比,脱色率达99.8%,COD去除率达69.5%,处理效果较好。

关键词:电絮凝;催化氧化;酱油废水;联合工艺

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)11-0132-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.11.028

Treatment of sauce wastewater by electro-coagulation and catalytic oxidation

YANG Tian-tian¹, LIU Mei^{1*}, ZHOU Ying¹, LI Yu-bei¹, YANG Wen-jing¹,

GU Ya-hong¹, ZHU Peng-fei^{1,2}

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. Sichuan Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Field Applied Chemistry, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: Cu-Fe-TiO₂/attapulgite catalyst is prepared by sol-gel method, and its structure is characterized through FT-IR, XRD and SEM. The catalyst is used in the treatment of sauce wastewater by electrocoagulation combined with catalytic oxidation, and the reaction conditions are optimized by using single factor experiment. The results show that the catalyst shows mainly rod-like or block-like structure, with TiO₂ distributing on the surface or in the interlayers of the attapulgite. Part of Cu and Fe is doped into the lattice of TiO₂, suggesting that Cu-Fe-TiO₂/attapulgite catalyst is composited successfully. Sauce wastewater is pretreated by electrocoagulation under an electrolytic voltage of 25 V and pH 8 for 30 min, and then treated by using catalytic oxidation under the conditions as follows: pH is around 2, 5 mL of 0.05 mol·L⁻¹ K₂S₂O₈ is added, and 1 g·L⁻¹ of self-made catalyst is used. The decolorization rate and COD remove rate of effluent water reach 99.8% and 69.5%, respectively.

Key words: electrocoagulation; catalytic oxidation; sauce wastewater; combined process

酱油是人们日常生活中的常用调味品,具有广阔的销售市场。但酱油在带给人类美味的同时,其生产过程中也产生大量的废水,这类废水主要成分包括粮食残留物、盐分、发酵过程产物、微量洗涤剂、消毒剂等,具有较高的色度、COD、BOD和SS^[1-2],如不处理直接排放,将会对环境和水生生物造成严重影响。目前酱油废水的处理方法有物理法(筛滤、沉淀、气浮、离心分离、过滤、微滤等)、化学法(氧化、絮凝沉淀等)和生物法(好氧工艺、厌氧工

艺、稳定塘等)。其中,物理法处理成本低,但只能作为辅助工艺;生化法COD、BOD降解效果好,但色度降解性差,且条件苛刻,常作为二级处理。

作为一种环境友好型水处理技术,电絮凝由于具有所需设备体积小、处理时间短、操作简便、色度去除效果好等优点,近年来被广泛应用于废水处理行业^[3-7]。该技术的原理是采用廉价易得的铝、铁等金属作阳极,在直流电的作用下,被溶蚀后产生离子,经水解、聚合和亚铁氧化等过程,形成各种羟基

收稿日期:2019-01-10;修回日期:2019-09-09

基金项目:西南石油大学2016年“青年实验技术人员”过关计划项目;国家级大学生创新创业训练计划项目(201710615014)

作者简介:杨天天(1997-),本科,研究方向为水环境生态修复与废水处理,739507316@qq.com;刘梅(1981-),硕士,高级实验师,研究方向为环境水处理,通讯联系人,verababy620@126.com。

络合物和氢氧化物,将废水中的悬浮杂质、胶态杂质等凝聚为沉淀而达到分离效果^[3-5]。但电絮凝净化后的废水中仍存在一定的有机物,导致其还存在一定的色度和较高的COD。因此,如何对电絮凝后的废水进一步净化,已成为当前该领域的研究热点。基于过硫酸盐的催化氧化技术是利用过硫酸盐在催化剂作用下产生强氧化性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,将废水中的难降解有机物氧化分解为 CO_2 和 H_2O 等无机小分子,可有效降低废水的COD值,常被用作废水的深度净化处理。基于此,笔者首先采用电絮凝技术对酱油废水进行预处理,然后利用自制的Cu-Fe-TiO₂/凹凸棒催化剂,以 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂,用于处理电絮凝处理后的酱油废水,以期达到絮凝和氧化降解协同促进净水效果的目的,并为电絮凝-催化氧化联合处理酱油废水工艺提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:凹凸棒、过硫酸钾、硝酸铜、硝酸铁、钛酸丁酯、无水乙醇,AR,成都市科龙化工试剂厂生产。

仪器:日本岛津UV-1800型紫外-可见分光光度计;荷兰X'Pert Pro型X-射线衍射仪;北京瑞利WQF-520型傅里叶变换红外光谱仪;中科科仪KYKY-EM6900型扫描电镜。

1.2 实验方法

1.2.1 电絮凝实验

实验采用铁电极,实验前先用400目与1000目砂纸将铁片磨至光亮,并用纯水冲洗干净,再在0.1 mol/L HCl溶液中浸泡5 min,纯水冲洗干净,滤纸吸干水分。取250 mL酱油废水(取自于四川省某酱油生产公司,其主要性质如表1所示)于烧杯中,用 HNO_3 和 NaOH 调节pH,调节到一定电压,搅拌反应一段时间后,静置15 min,测量沉淀高度,过滤,用紫外-可见分光光度计在500 nm下测其吸光度,计算其脱色率:

$$D = (A_0 - A_1) / A_0$$

其中: A_0 为处理前废水吸光度; A_1 为处理后废水吸光度。

表1 酱油废水性质

pH	色度/倍	COD/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	外观
7	2771	920	黑褐色

1.2.2 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法制备:取0.0578 g硝酸铁和0.1540 g硝酸铜晶体于烧杯中,加入25 mL无水乙醇,搅拌溶解得I液;另取一烧杯,加入8.00 mL钛酸丁酯和25 mL无水乙醇,用硝酸调节pH至2左右,搅拌醇化30 min,得II液。边搅拌边将II液逐滴滴加到I液,直至形成溶胶。向溶胶中加入2.00 g凹凸棒,搅拌至凝胶。静置过夜、离心、纯水洗涤至中性。于80℃下干燥6 h,再于600℃下煅烧2 h,得Cu-Fe-TiO₂/凹凸棒催化剂。

1.2.3 催化氧化实验

取50 mL电絮凝处理后的酱油废水滤液于烧杯中,用硝酸调节pH,投加一定量的催化剂和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,搅拌反应2 h后,离心,取上清液按1.2.1所述方法计算脱色率,并用高锰酸钾法测其COD^[8],计算COD去除率:

$$\text{COD去除率} = (\text{COD}_0 - \text{COD}_1) / \text{COD}_0$$

其中: COD_0 表示处理前COD值; COD_1 表示处理后COD值。

2 结果与讨论

2.1 电絮凝试验

2.1.1 pH的影响

固定电压为25 V、电解时间为30 min,调节不同pH,按照1.2.1中所述的方法进行实验,结果如图1所示。

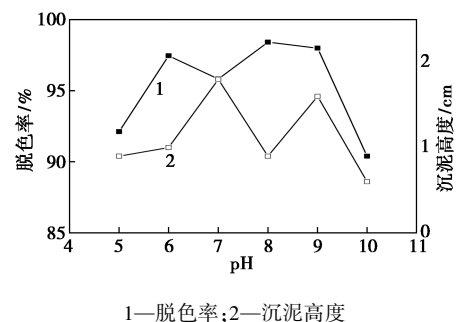


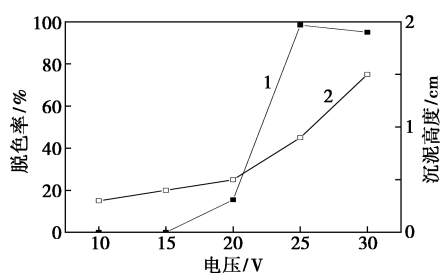
图1 溶液pH对脱色率和沉淀高度的影响

由图1可以看出,废水初始pH对脱色率和沉淀量有较大影响。在弱酸性和弱碱性条件下,脱色效果较好,这是由于当废水处于弱酸性条件时,铁主要以 Fe^{3+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 或 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 等状态存在,电中和能力较强,絮凝效果较好;当废水pH处于6~9时,铁主要以无定型 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$ 存在,吸附架桥和网捕能力较强。当废水碱性继续增强时,铁离子沉淀比例增大,絮凝效果减弱,脱色率反而降低。絮凝

后的污泥量受絮凝效果、絮体结构与尺寸等因素的影响。pH=4~8 时, 污泥高度先增大后减小, 说明絮体经历逐渐松散又逐渐密实的变化过程; 在 pH=9 处发生的突变是由于废水碱度增加引起部分絮体解散上浮; 而当 pH 继续增加到 10, 污泥主要是 Fe(OH)₃ 沉淀及其吸附产物。结合脱色率及污泥高度, 废水 pH 选择 8 最佳。

2.1.2 电解电压的影响

固定电解时间为 30 min, 调节废水 pH 为 8, 改变电解电压, 按照 1.2.1 中所述方法进行实验, 结果如图 2 所示。



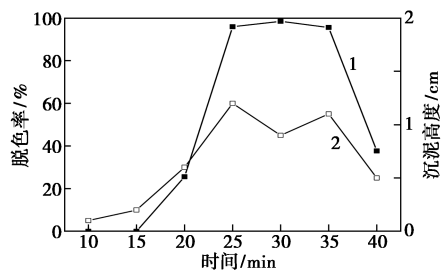
1—脱色率; 2—污泥高度

图 2 电极电压对脱色率和污泥高度的影响

由图 2 可以看出, 废水脱色率与污泥高度随着电压的增加而逐渐增大, 这是由于电压增大, 单位时间内产生的铁离子增多, 絮凝效果增强。脱色率在电解电压为 25 V 时达到最大, 之后, 随着电压的进一步增大, 脱色率略有波动, 而污泥高度上升, 这是因为随着电压的增大, 电极会产生更多的铁离子, 促进了 Fe(OH)₃ 沉淀的生成, 其吸附架桥与网捕卷扫能力减弱, 絮体变得小而疏松, 另外, 过多的正电荷也会使原有稳定的絮体胶粒脱稳。因此, 电解电压选择 25 V。

2.1.3 反应时间的影响

固定电解电压为 25 V, 调节废水 pH 为 8, 改变反应时间, 按照 1.2.1 中所述的方法进行实验, 结果如图 3 所示。



1—脱色率; 2—污泥高度

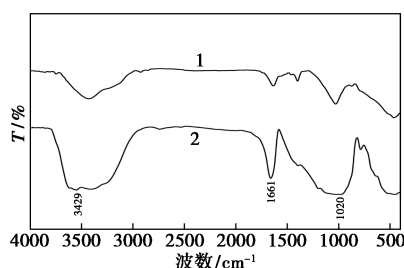
图 3 反应时间对脱色率和污泥高度的影响

由图 3 可以看出, 随着反应时间的增加, 废水脱色率与污泥高度基本都呈现先增大后减小的趋势。这是因为反应时间增加, 电絮凝所产生的 Fe³⁺ 及水解产物随之增加, 当达到 30 min 时, 以产生足够的 Fe³⁺ 及水解产物进行絮凝作用, 脱色率最高, 达到 98.3%。继续增加反应时间, 过多的铁离子不仅影响絮凝效果, 也影响了出水的颜色, 脱色率降低, 污泥高度减小。

2.2 催化氧化实验

2.2.1 催化剂的结构表征

样品的 FT-IR 谱图如图 4 所示。



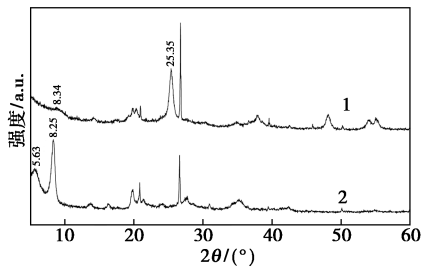
1—Cu-Fe-TiO₂/凹凸棒; 2—凹凸棒

图 4 样品的 FT-IR 表征

由图 4 中可以看出, 3 429 cm⁻¹ 和 1 661 cm⁻¹ 附近的吸收峰分别对应于凹凸棒层间结构水的 O—H 伸缩振动和弯曲振动; 1 020 cm⁻¹ 附近的强吸收峰对应凹凸棒中 Si—O—Si 的伸缩振动, 900 cm⁻¹ 以下的吸收峰为凹凸棒中其他金属 M (Na, Ca, Al 等) 的 M—O 振动吸收^[9]。与凹凸棒相比, 催化剂的 Si—O—Si 伸缩振动的吸收峰位置发生了一定的偏移且峰形变窄, 这是由于催化剂中的部分 TiO₂ 进入了凹凸棒层间, 影响了 Si—O—Si 链层结构, 导致 Si—O—Si 的偶极距变化引起的。从图 4 中还可以看出, 催化剂在 900 cm⁻¹ 以下的吸收峰数目减少, 这是因为催化剂中的部分 Ti⁴⁺ 置换出凹凸棒中部分 Mg²⁺ 及其他的水合金属离子, 并在 979 cm⁻¹ 附近产生新的 Ti—O—Si 吸收峰, 由此说明凹凸棒通过化学键与 TiO₂ 复合成功。

样品的 XRD 谱图图 5 所示。由图 5 中可以看出, 5.63° 和 8.25° 附近分别出现了凹凸棒中二氧化硅的 (001) 和 (110) 晶面衍射峰。与纯凹凸棒相比, 催化剂的 XRD 发生了以下变化: (1) 催化剂中凹凸棒在 5.63° 的衍射峰消失, 这是由于催化剂中的部分 Ti⁴⁺ 置换出了凹凸棒中的部分金属离子并使其 (001) 晶面层间距增大所致^[10]; (2) 催化剂在 25.35° 出现了很强的锐钛矿型 TiO₂ 衍射峰, 且相较

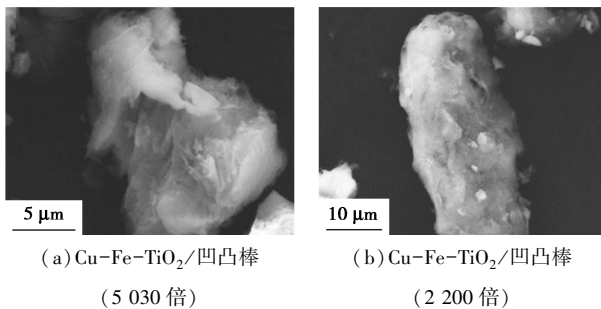
文献[11]报道的纯锐钛矿型 TiO_2 衍射峰发生了较小偏移,表明催化剂中 TiO_2 主要以锐钛矿型存在,而催化剂中掺杂的 Cu 和 Fe 进入了 TiO_2 晶格并且取代了其中的部分 Ti^{4+} 和 O 原子,导致部分 TiO_2 晶胞发生畸变,衍射角偏移;以上结果再次表明, $\text{Cu-Fe-TiO}_2/\text{凹凸棒}$ 催化剂复合成功。



1— $\text{Cu-Fe-TiO}_2/\text{凹凸棒}$; 2—凹凸棒

图5 样品的 XRD 表征

催化剂的 SEM 图如图 6 所示。



(a) $\text{Cu-Fe-TiO}_2/\text{凹凸棒}$

(5 030 倍)

(b) $\text{Cu-Fe-TiO}_2/\text{凹凸棒}$

(2 200 倍)

图6 催化剂的 SEM 图

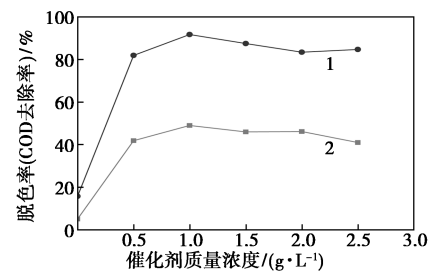
由图 6 可以看出,催化剂的主要成分为凹凸棒,且主要呈块状或棒状形貌,其表面主要呈纤维集合形态,其内部结构较蓬松且有部分褶皱和层状结构,由此可推断该催化剂具有良好的吸附性能。从图 6 还可以看出,在凹凸棒内部(层间)或表面还较均匀地分散了部分微小颗粒物,这是催化剂中的 TiO_2 ,由此也表明 TiO_2 均匀分布在催化剂中,此外,没有明显观察到 Cu 、 Fe 物种,这是 Cu 和 Fe 进入了 TiO_2 晶格所致,这与 XRD 表征结果一致。

2.2.2 废水处理条件的影响

(1) 催化剂质量浓度的影响

调节废水 pH 为 2 左右,加入 5 mL 0.05 mol/L 的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,考察催化剂质量浓度对废水脱色率和 COD 去除率的影响,结果如图 7 所示。

过渡金属可激发产生强氧化作用的自由基^[11],其反应原理为: $\text{M}^{n+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \longrightarrow \text{M}^{(n+1)+} + \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_4^{2-}$ 。由上述表征结果得出 $\text{Cu-Fe-TiO}_2/\text{凹凸棒}$ 催化剂中, Cu 、 Fe 与 TiO_2 复合成功,对 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的激发起到



1—脱色率; 2—COD 去除率

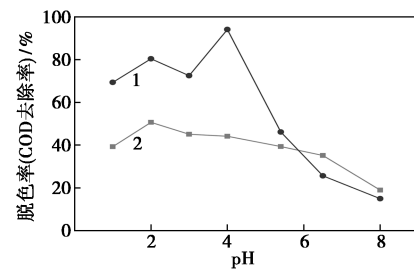
图7 催化剂质量浓度对废水脱色率和

COD 去除率的影响

较好的协同作用。由图 7 可以看出,当未投加催化剂时,废水 COD 去除率与脱色率极低,说明在没有催化剂激发的条件下较难产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。随着催化剂质量浓度的增加,催化剂表面可被利用的活性点位数增多,促进了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成,废水 COD 去除率与脱色率增加。但继续增加催化剂质量浓度,导致活性点位过量而无法被有效利用,废水 COD 去除率与脱色率基本不变。综合处理效果与经济因素,催化剂最佳质量浓度为 1 g/L。

(2) 废水 pH 的影响

固定催化剂质量浓度为 1 g/L、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量为 5 mL,考察废水 pH 对催化氧化处理效果的影响,结果如图 8 所示。



1—脱色率; 2—COD 去除率

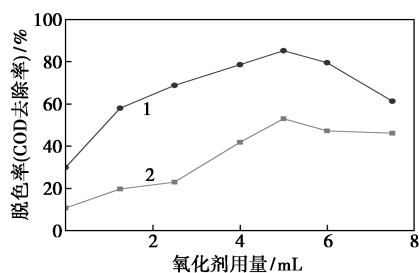
图8 废水 pH 对脱色率和 COD 去除率的影响

由图 8 可以看出,当溶液酸性过强时,处理效果不好,这是由于当溶液 pH 过低时,促进了体系中生成的 HO_2^- ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HO}_2^- + 2\text{SO}_4^{\cdot-} + 3\text{H}^+$) 对 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的竞争,而 HO_2^- 的氧化能力较 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 弱。pH 继续增大至中性或碱性环境时,催化剂表面带负电,不利于催化剂吸附 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$,也不利于电子向催化剂表面迁移,并且还会捕获空穴,加快电子与空穴的复合过程,从而抑制催化剂的催化活性,以至于处理效果降低。COD 去除率随着 pH 的增大先增大后减小,当 pH=2 时达到最高;而脱色率在 pH=4 处出现反常,推测是由于在该 pH 下,有部分被氧化的污染物原

有的生色团未被破坏掉,说明在不同的介质条件下,其氧化产物不同,具体成分有待进一步研究。由于电絮凝后废水色度已经较低,催化氧化主要以 COD 去除率为指标,因此,最优 pH 选择为 2。

(3) 氧化剂用量的影响

调节废水 pH 为 2 左右,固定催化剂质量浓度为 1 g/L,考察 $K_2S_2O_8$ 用量对处理效果的影响,结果如图 9 所示。



1—脱色率;2—COD 去除率

图 9 氧化剂用量对废水脱色率和 COD 去除率的影响

由图 9 可以看出,未投 $K_2S_2O_8$ 时,废水的 COD 与色度较低,这是由催化剂的光催化及吸附作用所产生的。随着 $K_2S_2O_8$ 用量的增加,产生的 $SO_4 \cdot$ 也随之增多,氧化性增强,脱色率和 COD 去除率增加,但当 $K_2S_2O_8$ 投入过多时,会产生过多的 $SO_4 \cdot$, $SO_4 \cdot$ 又会与过量的 $K_2S_2O_8$ 反应产生不具有氧化作用的 SO_4^{2-} ,减少了有效 $SO_4 \cdot$ 数量,从而使 COD 去除率与脱色率降低。因此, $K_2S_2O_8$ 的最佳用量为 5 mL。

2.3 联合处理效果

在上述最优条件下对酱油废水进行联合处理,平行测定 3 次,取其平均值,实验结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,电絮凝处理技术对酱油废水具有较好的脱色效果,催化氧化处理电絮凝预处理之后的废水, COD 去除效果明显。联合处理后,其出水与原废水相比,脱色率达到 99.8%,说明色度基本完全去除, COD 去除率为 69.5%,此时,废水 COD 为 280 mg/L,具有较好的去除效果。

表 2 各阶段的处理效果

处理阶段	脱色率/%	COD 去除率/%
电絮凝	98.3	36.0
催化氧化	85.2	53.0

3 结论

(1) FT-IR、XRD 和 SEM 对自制的催化剂表征结果表明,催化剂主要呈块状或棒状结构, TiO_2 均匀地分布在凹凸棒表面或层间,部分 Cu、Fe 掺入 TiO_2 晶格, Cu-Fe- TiO_2 /凹凸棒催化剂复合成功,该复合催化剂有利于 $K_2S_2O_8$ 产生 $SO_4 \cdot$ 。

(2) 电絮凝对酱油废水有较好的脱色效果,催化氧化有较好的 COD 去除效果。采用电絮凝对酱油废水进行预处理,再用自制的 Cu-Fe- TiO_2 /凹凸棒为催化剂、 $K_2S_2O_8$ 为氧化剂进行催化氧化处理,出水与原废水相比,脱色率达 99.8%, COD 去除率达 69.5%,处理效果较好。

参考文献

- [1] 刘艳娟,杨雅雯,梁立君,等.海泡石改性及在酱油废水处理中的应用研究[J].环境工程学报,2010,4(7):1581-1584.
- [2] 陈于思,翔峰.酱油废水处理方法及其研究进展[J].环境科学导刊,2008,27(5):70-79.
- [3] Ofir E, Oren Y. Comparing pretreatment by iron and electro-flocculation and chemical flocculation [J]. Desalination, 2007, 204(1-3):87-93.
- [4] 牛庆林,曹顺安.电絮凝法预处理船舶生活污水研究[J].应用化工,2018,3(47):541-547.
- [5] 李萌,张翔宇.电絮凝法处理电镀废水中重金属的研究[J].安全与环境学报,2016,16(1):217-220.
- [6] Wang Y, Yan N, Li Z Y, et al. The mechanism of removing the organic matter in heavy oil sewage by the electric flocculation method [J]. Petroleum Science and Technology, 2014, 32(3):1529-1536.
- [7] Atousa Ghaffarian Khorram, Narges Fallah. Treatment of textile dyeing factory wastewater by electrocoagulation with low sludge settling time: Optimization of operating parameters by RSM [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(1):635-642.
- [8] 李景印,段惠敏等.海水化学需氧量的光度法测定[J].分析科学学报,2005,21(4):469-470.
- [9] 朱鹏飞,陈彦君,李月,等. Y-N- TiO_2 /凹凸棒土光催化剂制备及性能研究[J].非金属矿,2017,40(1):78-81.
- [10] 魏光涛,李云裳,邵鲁华,等. $H_3PW_{12}O_{40}$ - Fe_2O_3 /膨润土的制备及其可见光-Fenton 降解金橙 II [J].非金属矿,2017,40(1):75-77,81.
- [11] 朱鹏飞,刘梅,杨雨,等. Ag-N 共掺杂 TiO_2 /膨润土光催化降解染料废水[J].应用化工,2015,44(3):494-497. ■