

铁掺杂生物质衍生碳电催化深度处理精制棉废水的研究

王波,熊芸,吴广文*,熊泽,朱轲

(武汉工程大学化工与制药学院,湖北省新型反应器与绿色化工重点实验室,湖北武汉430073)

摘要:以豆渣为原料制备铁基粒子电极($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$),并将其用于三维电化学系统深度处理精制棉废水。基于响应面优化法(RSM)的中心复合设计(CCD)模型实验,考察反应时间、电流和极板间距对氯离子及COD去除的影响。通过模拟和方差分析得到显著水平的二次响应曲面模型。由响应曲面分析氯离子及COD去除的最佳处理条件为:反应时间为173.8 min、电流为0.58 A和极板间距为4.0 cm,此时氯离子及COD实际去除率分别为71.87%、75.23%,与模型预测值(74.72%、79.34%)接近。

关键词:豆渣;粒子电极;精制棉废水;响应面优化法

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)05-0176-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.05.038

Electrocatalytic advanced treatment of cotton-refining wastewater by iron-doped biomass-derived carbon

WANG Bo, XIONG Yun, WU Guang-wen*, XIONG Ze, ZHU Ren

(Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor & Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: Iron-based particle electrode ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$) is prepared by using bean dregs as raw material, and used in the three-dimensional electrochemical system for deep treatment of cotton-refining wastewater. Based on the central composite design (CCD) model experiment of response surface methodology (RSM), the effects of reaction time, current intensity and plate spacing on the removal efficiencies of chloride ion and COD are investigated. A significant level of quadratic response surface model is obtained through simulation and variance analysis. The optimal treatment conditions for removal of chloride ion and COD are obtained by response surface methodology as follows: reaction time is 173.8 min, current intensity is 0.58 A and plate spacing is 4.0 cm. Under these conditions, the actual removal rates of chloride ion and COD reach 71.87% and 75.23%, respectively, close to the model prediction ones, 74.72% and 79.34%.

Key words: bean dregs; particle electrode; cotton-refining wastewater; response surface optimization

精制棉废水经物化预处理和生物氧化后尾水能达到排放标准^[1],但尾水中含有的微生物、大量的氯化物影响精制棉产品黏度,造成废水回用困难^[2]。三维电化学技术在污水治理过程中较传统二维电化学法具有能量利用率高及时空产率高等特点,广泛应用于废水处理^[3]。目前已成功应用于重金属废水^[4]、印染废水^[5]及生活污水^[6]等废水的处理。三维电极法应用于废水处理的处理效果与粒子电极有很大关系^[7]。张芳等^[8]以溶胶-凝胶法制备了负载型复合金属氧化物 Mn-Sn-Sb/ γ - Al_2O_3 粒子电极,苯酚最终去除率达到94.0%。杨瑞霞等^[9]采用铁和活性炭作主电极,涂膜活性炭作粒子电极,用三维电极法处理硝基苯废水,污染物去除率高达90%。

笔者以豆渣为原料制备铁基粒子电极($\text{Fe}_2\text{O}_3/$

C),并将其用于三维电化学系统深度处理精制棉废水。通过响应面法分析得出最佳操作条件并对其进行了验证。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

废水取自湖北金汉江纤维素公司生化后出水,各种水质参数表1所示;实验所用药品均为分析纯,购于国药试剂有限公司。

表1 生化尾水水质及回用水水质要求

项目	生化尾水	回用水
电导率/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	2.05×10^3	≤ 600
$\rho(\text{氯化物})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	1150	≤ 50
$\text{COD}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	160	≤ 40
$\text{TDS}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	2.2	≤ 1.5

收稿日期:2019-07-04;修回日期:2020-03-12

作者简介:王波(1995-),男,硕士研究生,主要从事电化学深度处理工业废水研究,945423097@qq.com;吴广文(1963-),男,博士,教授,研究方向为绿色化学与催化,通讯联系人,wuguangwen_028@163.com。

1.2 铁基粒子电极的制备

将 80 g 豆渣与 100 mL 去离子水均匀混合后,转移到 200 mL 特氟龙内胆的水热反应釜中,然后在 180℃ 反应 24 h。热解产物过滤、洗涤后,在 120℃ 的电烘箱中干燥。将干燥后的棕黑色粉末预碳化,置于管式炉中,在氩气氛围下,以 5℃/min 的升温速度从室温升到 400℃,并在此温度下保持 1 h。取预碳化的棕黑色粉末 0.5 g,与特定质量的氢氧化钾在玛瑙碾钵里仔细碾磨混合均匀;然后将混合物置于管式炉中,在氢气氛围下,以 5℃/min 的升温速度从室温升到 700℃,并在此温度下保持 1 h,自然冷却到室温。采用等体积浸渍法制备离子催化剂,取一定量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶于 10 mL 去离子水得到浸渍液,将浸渍液逐滴加入活性炭中并于室温下静置 24 h,120℃ 的电烘箱中干燥 8 h,干燥后置于马弗炉一定温度下焙烧 4 h,自然冷却到室温后封装备用。

1.3 实验设计

以反应时间(X_1)、电流(X_2)和极板间距(X_3) 3 个变量为影响因素,以氯离子和 COD 去除率为响应值,进行因素与水平设置,结果如表 2 所示。

表 2 实验变量编码与水平

变量	代号	编码水平		
		-1	0	1
反应时间/min	A	120	160	180
电流/A	B	0.4	0.6	0.8
极板间距/cm	C	2.0	4.0	6.0

1.4 实验分析

1.4.1 化学需氧量(COD)的测定

利用 HJ 828—2017 中标准重铬酸盐滴定法分析样品的 COD。COD 去除率的计算式为:

$$\eta_{\text{COD}} = [(\text{COD}_0 - \text{COD}_1) / \text{COD}_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: η_{COD} 为 COD 去除率; COD_0 为处理前原水 COD 值,mg/L; COD_1 为处理后原水 COD 值,mg/L。

1.4.2 电导率及氯离子的测定

通过国标法(HJ/T 343—2007)测定水中氯离子的浓度;利用电导率仪测定电导率,氯离子去除率计算式为:

$$\eta = [(C_0 - C_1) / C_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 为氯离子去除率; C_0 为原水氯离子质量浓度,mg/L; C_1 为出水氯离子质量浓度,mg/L。

1.4.3 气相色谱-质谱分析(GC-MS)

利用 GC-MS 检测最佳条件下经处理的出水和未经处理的废水中有机物的组成,从而鉴定在电氧化反应期间形成的各种转化产物。GC-MS 测试条件:采用分流模式进样,吹扫流量为 3.0 mL/min,分离比为 10.0,温度范围 30~320℃,升温速率为 10℃/min。采用 SH-RXT-5SIL MS 低极性的熔融石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),高纯氩气为载气,流速为 1.0 mL/min。质谱数据库为 NIST14。

2 结果与讨论

2.1 反应参数的优化

2.1.1 响应面法回归拟合和方差分析

根据 CCD 设计的实验因素进行实验,实测值及预测值结果如表 3 所示。从统计学要求来看,不同模型方差分析结果表明,最适合的 RSM 模型是二次多项式模型。因此在进行拟合时选择二次多项式模型。建立二次响应曲面方程(3、4),直接将响应值与有关变量联系起来。

$$Y_1 = 72.44 + 11.84X_1 + 3.28X_2 - 1.36X_3 - 1.76X_1X_2 + 0.48X_1X_3 - 0.24X_2X_3 - 3.56X_1^2 - 1.38X_2^2 - 0.52X_3^2 \quad (3)$$

$$Y_2 = 82.69 + 0.067X_1 - 2.04X_2 + 0.22X_3 - 1.16X_1X_2 + 0.74X_1X_3 + 1.37X_2X_3 - 13.17X_1^2 - 5.97X_2^2 - 5.29X_3^2 \quad (4)$$

表 3 实验设计及氯离子和 COD 去除情况

序号	反应时间/min	电流/A	极板间距/cm	氯离子去除率/%		COD 去除率/%	
				实测值	预测值	实测值	预测值
1	150	0.6	4.0	72.21	72.44	82.77	82.69
2	150	0.6	4.0	72.89	72.44	82.54	82.69
3	120	0.4	2.0	51.37	51.71	59.78	60.97
4	150	0.26	4.0	64.37	63.03	70.37	69.24
5	150	0.6	4.0	73.02	72.44	82.25	82.69
6	120	0.4	6.0	48.32	48.52	57.01	57.19
7	150	0.6	7.36	69.32	68.70	68.29	68.11
8	150	0.6	4.0	72.78	72.44	82.89	82.69
9	180	0.8	2.0	81.23	81.47	52.85	52.80
10	150	0.94	4.0	73.35	74.06	61.42	62.37
11	150	0.6	4.0	72.45	72.44	82.78	82.69
12	180	0.4	6.0	75.31	76.68	60.23	61.13
13	180	0.8	6.0	79.12	79.22	58.54	57.47
14	150	0.6	4.0	71.21	72.44	82.02	82.69

续表

序号	反应时间/ min	电流/ A	极板 间距/ cm	氯离子 COD 去除率/%		COD 去除率/%	
				实测值	预测值	实测值	预测值
15	120	0.8	2.0	63.21	62.28	57.23	56.46
16	200.45	0.6	4.0	83.51	82.29	45.21	45.56
17	120	0.8	6.0	58.37	58.11	57.78	57.55
18	99.55	0.6	4.0	41.87	42.47	45.87	45.34
19	180	0.4	2.0	77.25	77.95	62.21	61.94

对拟合模型进行显著性检验,通过评估 F 和 p 值确定模型的有效性。响应值为氯离子去除率的显著性检验结果如表 4 所示。由表 4 中可以看出,从 F 值(222.9)与低 p 值(p 值 <0.0001)来看,该模型具有统计学意义。但模型的失拟程度(4.53)并不显著,意味着参数对输出响应有显著影响,多元相关系数 $R^2=0.9955$,说明相关性较好。模型的 AR^2 和 PR^2 值分别为 0.9911 和 0.9630,两者的差值为 0.028(<0.2); $CV=1.56\%$ ($<10\%$),表明模型的可信度和精密度较高。反应时间(A)和电流(B)为显著影响项,极板间距(C)及交叉项影响较小。

表 4 响应值为氯离子去除率(Y_1)回归方程方差分析

	平方和	自由度	均方	F 值	概率 $prob>F$	
模型	2289.21	9	254.35	222.90	<0.0001	显著
A	1913.84	1	1913.84	1677.19	<0.0001	显著
B	146.84	1	146.84	128.68	<0.0001	显著
C	16.57	1	16.57	14.53	0.0041	
AB	24.85	1	24.85	21.78	0.0012	
AC	1.84	1	1.84	1.62	0.2356	
BC	0.48	1	0.48	0.42	0.5327	
A^2	173.65	1	173.65	152.18	<0.0001	
B^2	26.01	1	26.01	22.79	0.001	
C^2	2.23	1	2.23	1.96	0.1953	
残差	10.26	9	1.14			
失拟项	8.05	4	2.01	4.53	0.0643	不显著
纯误差	2.21	5	0.44			
总离差	2299.48	18				

响应值为 COD 去除率的显著性检验结果如表 5 所示。由表 5 中可以看出,从 F 值(363.11)与低 p 值(p 值 <0.0001)来看,该模型具有统计学意义。

但模型的失拟程度(5.17)并不显著,意味着参数对输出响应有显著影响,多元相关系数 $R^2=0.9973$,说明相关性较好。模型的 AR^2 和 PR^2 值分别为 0.9945 和 0.9741,两者差值为 0.020(<0.2); $CV=1.47\%$ ($<10\%$),表明模型的可信度和精密度较高。电流(B)影响较显著,反应时间(A)、极板间距(C)和交叉项影响较小。

表 5 响应值为 COD 去除率(Y_2)回归方程方差分析

	平方和	自由度	均方	F 值	概率 $prob>F$	
模型	3086.74	9	342.97	363.11	<0.0001	显著
A	0.062	1	0.062	0.066	0.8036	
B	56.92	1	56.92	60.27	<0.0001	显著
C	0.45	1	0.45	0.47	0.5084	
AB	10.74	1	10.74	11.37	0.0082	
AC	4.40	1	4.40	4.65	0.0593	
BC	15.1	1	15.1	15.98	0.0031	
A^2	2376.98	1	2376.98	2516.54	<0.0001	
B^2	488.7	1	488.7	517.39	<0.0001	
C^2	235.15	1	235.15	248.94	<0.0001	
残差	8.5	9	0.94			
失拟项	6.85	4	1.71	5.17	0.0504	不显著
纯误差	1.65	5	0.33			
总离差	3095.24	18				

2.1.2 响应面分析与验证

通过 Design-Expert 8.0 软件分析反应时间、电流和极板间距两两因素对氯离子及 COD 去除率的交叉影响。在极板间距为 4.0 cm 条件下,反应时间和电流对氯离子去除率的影响如图 1 所示。

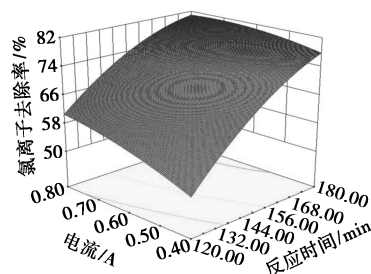


图 1 反应时间和电流对氯离子去除率影响的响应曲面图

由图 1 中可以看出,反应时间对氯离子的去除率的影响比较显著,而反应时间与电流交互产生的影响不显著。当反应时间一定,氯离子去除率随电

流的增大而升高。当电流一定时,氯离子去除率随反应时间的增大而升高,当电流大于 0.4 A 时,氯离子的去除率随着反应时间的增加而增加,但去除率逐渐减小。这是因为在电流密度一定的情况下,初始氯离子质量浓度增大,极板电压下降,阳极离子的析出减少,电流效率升高^[10]。在通电作用下随着时间的增加,氯离子质量浓度降低,电流效率下降使得氯离子除去速度降低。

在反应时间为 150 min 的条件下,电流和极板间距对氯离子去除率的影响如图 2 所示。

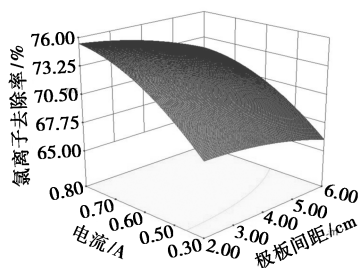


图 2 电流和极板间距对氯离子去除率影响的响应曲面图

由图 2 中可以看出,电流大小与极板间距交互作用不明显。当极板间距一定,氯离子去除率随电流增大而升高。当电流一定时,随着极板间距的减小,氯离子的去除率升高,但总体上电极板间距对氯离子去除率影响较小。这是因为极板间距决定了溶液和阳极的电位差及内部电场强度。减小极板间距,极板间电阻变小,极板电压增大,同时还会缩短氯离子扩散到电极表面的距离,使得去除率增加^[11]。另外,在通电条件下,极板间距越小,电流密度越大,电流能够调节阳极表面物理吸附的羟基自由基的量,而羟基自由基使氯离子转化为其他物质^[12]。

影响 COD 去除率的各因素影响显著程度不同于氯离子去除率。在极板间距为 4.0 cm 条件下,反应时间和电流对 COD 去除率的影响如图 3 所示。

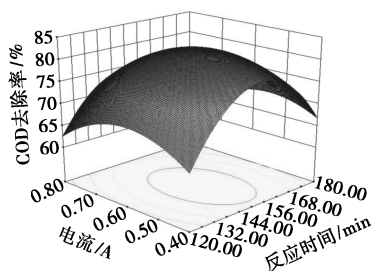


图 3 反应时间和电流对 COD 去除率影响的响应曲面图

由图 3 中可以看出,电流对 COD 去除率的影响比反应时间产生的影响更显著。当反应时间一定,COD 去除率随着电流的增大先减小后增大,在电流为 0.6 A 左右时 COD 去除率达到最大。一方面在电氧化过程中,电流增大,连续电解时产生的 H_2O_2 浓度增加, H_2O_2 亚铁离子催化下产生羟基自由基增多,从而使 COD 氧化去除率增加。因为在刚开始反应时,有机物含量较高且 H_2O_2 浓度相对于 COD 质量浓度较低,这时候废水中某些有机物之间容易发生共聚反应,导致 COD 去除率低。随着电流的继续增加, H_2O_2 浓度的增加与水中有机物含量之间的比例更加均衡,减少了聚合反应并提高了 COD 去除效率^[13]。

在反应时间为 150 min 的条件下,电流和极板间距对 COD 去除率的影响如图 4 所示。

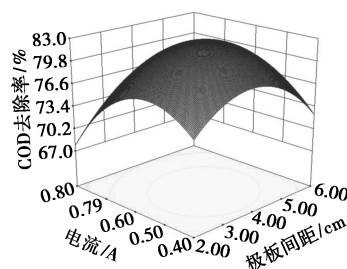


图 4 电流和极板间距对 COD 去除率影响的响应曲面图

由图 4 中可以看出,当电流一定时,COD 去除率随着极板间距的增加先增加后减小。这是由于极板间距过小使得电流密度增大,而电氧化过程中,伴随着电凝聚过程的发生,阳极产生铁离子的水解聚合增强,产生的微絮体增多,最后会附着在电极上,影响电氧化的进行,但是随着极板间距的增加,电絮凝作用加强,导致 COD 去除率增大。然而,在电氧化过程中,极板间距过大,导致电流效率变低以及氯离子的消耗,导致电氧化作用变弱,COD 去除率下降。

2.2 污染物降解的机理

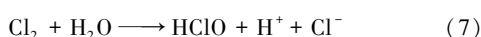
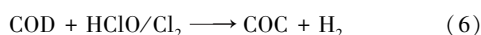
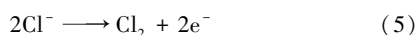
通过 GC-MS 分析未处理的废水,废水处理前后有机物成分的变化结果如表 6 所示。由表 6 中可以看出,处理前污水中有芳香族化合物,电氧化反应后芳香族化合物被降解转化成其他化合物。

在机理研究中,考虑到生化尾水中还含有部分氯离子,废水 COD 的降解可能涉及到 2 种类型的降解途径:羟基自由基的氧化和具有氧化性的含氯化合物的氧化。因为电氧化过程中,氯离子有可能通

表 6 废水处理前后有机物

未处理废水	
保留时间/min	有机物
3.062	丙酸乙酯
3.095	乙酸丙酯
6.392	苯甲醚
12.752	十二甲基环六硅氧烷
14.772	氧化偶氮苯
15.097	异丙基五(三甲基甲硅烷基)二硅酸酯
15.956	对称二苯乙烷
18.343	顺-均-二苯乙烯
18.609	1,2-二苯基环丙烷
20.571	棕榈酸甲酯
20.923	邻苯二甲酸丁基酯 2-乙基己基酯
22.603	甲基 4,8,12-三甲基十三烷酸酯
28.356	二叔-丁基砜
29.222	丙酮 1-(2-苯甲酰基-4 氯苯基)-3-苯基
处理后废水	
保留时间/min	有机物
1.972	环氧乙烷三聚体
3.042	丙酸乙酯
20.903	邻苯二甲酸丁基酯 2-乙基己基酯

过阳极发生如方程(5)~(7)所示反应^[14],如果由于 Cl_2 和 HClO 使得废水中有机物氧化降解,那么降解产物中应该存在有毒的有机氯化物(COC)^[15],但是根据表 6,处理后的出水中没有有机氯化物。因此,在电氧化过程中,污染物主要被羟基自由基大量氧化,部分物质被氯化物氧化后继续被羟基自由基氧化,而不是通过环上的取代基反应而降低芳香性^[16]。废水中氯离子的去除主要是电化学协同作用使氯离子同步降解。



3 结论

(1) 研究证实了三维电化学同步去除精制棉生化尾水中氯离子和有机物是可行性。GC-MS 分析表明,污染物在降解过程中主要是羟基自由基的强氧化性使难降解的有机物发生断链。

(2) 实验结果表明,三维电化学处理精制棉生

化尾水最优处理条件为:反应时间为 173.8 min、电流为 0.58 A、极板间距为 4.0 cm,此时,COD 去除率为 74.72%,氯离子去除率达 79.34%,出水符合回用水水质标准。

参考文献

- [1] 郝志,卢胜涛,赵泉林,等.活性焦吸附预处理精制棉生产废水[J].环境工程,2013,31(S1):76-79,96.
- [2] 邹杨,吴广文,胡争朋,等.洗漂过程对棉浆黏度影响因素的研究[J].中国造纸,2017,36(12):27-31.
- [3] 赵媛媛,王德军,赵朝成.电催化氧化处理难降解废水用电极材料的研究进展[J].材料导报,2019,33(7):1125-1132.
- [4] 王丽,周德瑞.复合三维电极处理含低浓度铜废水研究[J].武汉理工大学学报,2004,(1):19-21.
- [5] 周定,蔡伟民,孙丽欣.印染废水脱色新方法的研究[J].环境化学,1984,(4):35-41.
- [6] 郭玉凤,崔建升,韩忠霄,等.三维电极电解法处理生活污水的研究[J].河北科技大学学报,2003,(2):27-30.
- [7] 贺庭.活性炭三维电极法处理水中污染物的研究[D].太原:山西大学,2015.
- [8] 张芳,李光明,盛怡,胡惠康,等.粒子电极对苯酚废水的电催化降解[J].环境科学研究,2006,(3):56-60.
- [9] 杨瑞霞,毛存峰.三维电极电解硝基苯废水处理实验研究[J].油气田环境保护,2006,(1):29-31,61.
- [10] 周贵忠,王绚,刘建庭,等.多孔铁-碳-稀土合金填料对高盐废水中氯离子的去除[J].环境工程学报,2013,7(6):2167-2172.
- [11] 郭亚丹,喻文超,陈锦全,等.电催化氧化法处理湿法炼锌硫酸废水中的氯[J].有色金属(冶炼部分),2017,(12):57-62.
- [12] Guelfi D R V, Gozzi Fabio, Sires Ignasi, et al. Degradation of the insecticide propoxur by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond/air-diffusion cell [J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2017, 24(7):6083-6095.
- [13] Gabriel, Lazar, Emilio, et al. Electro-Fenton process for implementation of acid black liquor waste treatment [J]. Science of the Total Environment, 2018, 635:397-404.
- [14] Brillas, Enric J, Casado, et al. Aniline degradation by Electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment [J]. Chemosphere, 2002, 47(3):241-248.
- [15] Sirés I, Brillas Enric, Oturan Mehmet, et al. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2014, 21(14):8336-8367.
- [16] Arantes V, Adriane M F, Timothy R, et al. Lignocellulosic polysaccharides and lignin degradation by wood decay fungi: The relevance of nonenzymatic Fenton-based reactions [J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2011, 38(4):541-555. ■