

纳米铁/铝/碳微电解联合过硫酸盐 处理金属加工清洗废水的研究

刘欢欢, 李春虎*, 王 亮, 王文泰

(中国海洋大学化学化工学院, 教育部海洋化学理论与工程技术重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要:为扩大微电解技术处理实际废水时 pH 使用范围, 根据金属零部件加工清洗废水的水质特点, 将纳米铁/铝/碳微电解($n\text{Fe}/n\text{Al}/\text{AC}$)和过硫酸盐(PS)联用构成 $n\text{Fe}/n\text{Al}/\text{AC}-\text{PS}$ 体系处理废水。通过液相共还原法制备了 $n\text{Fe}/n\text{Al}/\text{AC}$, 并对样品进行 XRD、SEM 与 XPS 表征。考察过硫酸钠浓度、 $n\text{Fe}/n\text{Al}/\text{AC}$ 质量浓度、反应初始 pH 对 COD 去除率的影响; 当采用 $n\text{Fe}/n\text{Al}/\text{AC}-\text{PS}$ 体系降解清洗废水时, 原水 pH 为 6.8 时, COD 去除率可达 75.7%; 捕获剂实验表明降解污染物起主要作用的是 $\cdot\text{OH}$ 。通过磁回收实现再利用, 3 次循环使用后仍有较高 COD 去除率。

关键词:金属加工清洗废水; 微电解; 过硫酸盐活化; 硫酸根自由基

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)05-0144-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.028

Nano-iron/aluminum/carbon micro-electrolysis combining with persulfate to treat wastewater from metal processing and cleaning

LIU Huan-huan, LI Chun-hu*, WANG Liang, WANG Wen-tai

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology of the Ministry of Education of PRC, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: In order to expand the applicable range of pH in the treatment of actual wastewater by micro-electrolysis technology, nano-iron/aluminum/carbon micro-electrolysis ($n\text{Fe}/n\text{Al}/\text{AC}$) and persulfate (PS) technology are combined to form a $n\text{Fe}/n\text{Al}/\text{AC}-\text{PS}$ system for the treatment of wastewater from metal parts processing and cleaning. The $n\text{Fe}/n\text{Al}/\text{AC}$ is prepared via liquid phase co-reduction method, and the samples are characterized by means of XRD, SEM and XPS. The effects of sodium persulfate dosage, $n\text{Fe}/n\text{Al}/\text{AC}$ dosage and initial pH on the removal rate of COD are investigated. It is shown that the removal rate of COD can reach 75.7% when $n\text{Fe}/n\text{Al}/\text{AC}-\text{PS}$ system is utilized to decompose the wastewater that has an initial pH value of 6.8. The capture agent experiment indicates that $\cdot\text{OH}$ plays a major role in the degradation of pollutants. The $n\text{Fe}/n\text{Al}/\text{AC}-\text{PS}$ system can be reused after magnetic recovery, and can contribute to a high COD removal rate after three cycles of reuse.

Key words: wastewater from metal processing and cleaning; micro-electrolysis; persulfate activation; sulfate radical

金属加工清洗废水因清洗对象、金属零部件表面的污垢成分和所用清洗剂的品种不同而使其成分复杂多变, 具有稳定界面膜难生物降解、处理难度大、直接排放对水体环境和生物危害极大^[1]。常规的废水处理技术——物化技术和生物技术已不能满足日益严苛的工业废水排放标准的处理要求, 经济、高效地处理清洗废水成为亟需解决的一大难题。

微电解技术应用广泛、环境友好、操作简单快捷, 常用于难降解工业废水的处理。但微电解操作条件一般为酸性环境, 需要用大量的酸液和碱液调节废水出水前后的 pH, 大大增加了工艺的运营成本^[2]。因此, 通过对传统铁碳微电解材料进行改性制备新型纳米微电解材料, 或者将其与其他高级氧

化技术联用成为拓展微电解使用 pH 范围的研究方向之一^[3]。微电解技术耦合过氧化氢(H_2O_2)构成 Fenton 体系可以产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 是环境治理常用的方法^[4]。 $\cdot\text{OH}$ 氧化还原电位高(2.7 V vs. NHE)、氧化性强。但同样需要在强酸环境下发挥作用, 且半衰期短($10^{-9}\mu\text{s}$)、自身易淬灭、利用率低, 且 H_2O_2 为易制爆类管制试剂, 制约了传统 Fenton 技术的发展^[5]。硫酸盐高级氧化法产生的硫酸根自由基($\text{SO}_4\cdot^-$)氧化能力强、受外界 pH 影响小、稳定性高, 且硫酸盐(PS)为非管制类固体氧化剂, $\text{SO}_4\cdot^-$ 因特有的优势逐渐成为人们研究的热点^[6]。微电解材料的主要成分为 Fe 和 C, Al 为两性金属, 既能和酸反应, 又能和碱反应, Al 的加入拓宽微电解使

收稿日期: 2021-05-20; 修回日期: 2022-03-21

基金项目: 青岛市民生科技计划项目(17-3-3-71-nsh)

作者简介: 刘欢欢(1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向为工业废水处理, 1083421340@qq.com; 李春虎(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为光催化烟气脱硫脱硝和污水处理研究, 通讯联系人, lichunhu@ouc.edu.cn。

用的 pH 范围。因此,可通过制备双金属纳米微电解材料有效活化 PS,二者可以协同高效发挥氧化还原能力,将这 2 个技术联用,对清洗废水进行处理以期获得更高的 COD 降解率。

笔者采用液相共还原法制备纳米铁/铝/碳微电解($n\text{Fe}/n\text{Al}/\text{AC}$)材料,用于活化过硫酸盐(PS)联合处理金属加工清洗废水,降低废水 COD 值。同时考察了过硫酸盐浓度、微电解材料质量浓度、反应初始 pH 对 COD 去除效果的影响,并探究反应过程中主要的活性自由基种类。

1 实验仪器与试剂

仪器:电子分析天平;台式高速离心机;真空干燥箱;紫外-可见分光光度计(新世纪 T6,北京普析生产);85-2 静音可调式增氧泵;Zeta 电位仪(ZS90,英国马尔文生产);COD 消解仪(DRB200,美国哈希生产);COD 分析仪(DR900,美国哈希生产)。

试剂:硼氢化钠(NaBH_4)、硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)、过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、硫酸(H_2SO_4)、氢氧化钠(NaOH)、无水乙醇(EtOH)和叔丁醇(TBA)等均为分析纯试剂;活性碳颗粒(AC),淄博晟旗环保科技有限公司生产;COD 消解液(20~1 500 COD mg/L),美国哈希生产;实验用金属加工清洗废水取自青岛某公司的金属零件清洗车间,pH=6.8,COD=362 mg/L,BOD₅=388 mg/L,固体悬浮物(SS)=235 mg/L。

2 实验方法

2.1 实验分析方法

采用消解比色法测定化学需氧量(COD);采用邻菲罗啉分光光度法测定 Fe^{2+} 和总铁离子浓度;采用铬天青 S 分光光度法测定 Al^{3+} 浓度;采用 KI 显色紫外分光光度法测定 PS 的浓度。

2.2 微电解材料的制备

取 10.0 g AC,加入 100 mL 质量分数为 10.16% 的 H_2O_2 溶液,磁力搅拌 30 min,浸渍活化 12 h。反应结束后,用去离子水将 AC 清洗多次,120℃ 下干燥 10 h,砸碎、研磨,过 100 目筛,由此得到改性后的 AC;称取 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 固体与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 固体共同溶于 100 mL 脱氧的乙醇/水(体积比为 30%)溶液中,加入 1.0 g 改性 AC 粉末,搅拌浸渍 4 h;称取 9.643 g 的 NaBH_4 ,溶于 100 mL 0.1% 氢氧化钠溶液,置于恒压漏斗中;反应开始前 30 min,通

入 N_2 以排净烧瓶中的空气,然后以 1 滴/s 的速度滴加 NaBH_4 溶液;滴加结束后,保持剧烈搅拌和持续通入 N_2 ,继续反应 30 min,保证反应完全,得到纳米铁/铝/碳微电解材料($n\text{Fe}/n\text{Al}/\text{AC}$)^[7-8]。将制备的 $n\text{Fe}/n\text{Al}/\text{AC}$ 分别用脱氧去离子水和脱氧乙醇洗涤多次,100℃ 下真空干燥 12 h,密封保存。

2.3 清洗废水处理实验

(1)微电解技术联合过硫酸盐法降解清洗废水:室温 25℃ 下,取 100 mL 清洗废水于烧杯中,用 0.1 mol/L NaOH 溶液和 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液调节初始 pH,然后分别加入 $n\text{Fe}/n\text{Al}/\text{AC}$ 和 PS,曝气通空气 120 min 后。利用生成的金属絮凝物絮凝沉淀可进一步吸附有机污染物,降低 COD。曝气结束后立即取样离心,测上清液中 PS、总铁、 Fe^{2+} 和 Al^{3+} 物质的量浓度;静置 12 h 絮凝,取样离心后,取上清液测定 COD 值;分别考察 PS 浓度(10、15、20、30、40 mmol/L)、微电解材料质量浓度(0.5、1.0、1.5、2.0、3.0 g/L)、反应初始 pH(用 0.1 mol/L 硫酸或氢氧化钠调节,pH=3、5、7、9、10、11、12)对清洗废水 COD 的影响。

(2)活性自由基捕获实验:为考察反应过程中发挥主要作用的自由基种类,反应前分别向清洗废水中添加 TBA(捕获 $\cdot\text{OH}$ 自由基)、 EtOH (捕获 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基)及去离子水(浓度为 2 mmol/L),鉴别不同初始 pH(3、6.8、11)下的活性自由基。

(3)循环稳定性实验:用磁铁回收降解清洗废水后的微电解材料,并用蒸馏水和无水乙醇分别冲洗 3 次,抽滤,80℃ 下真空干燥 6 h,再进行降解实验。为分析稳定性的变化,曝气反应 90 min 后,絮凝沉淀之前,取样测定 Fe^{2+} 和 Al^{3+} 物质的量浓度,并测定絮凝后的 COD 去除率。

2.4 表征方法

利用 X 射线粉末衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)对样品的组成、元素价态进行表征;利用扫描电子显微镜(SEM)对样品的微观形貌进行分析;利用能谱仪(EDX)对元素分布进行表征。

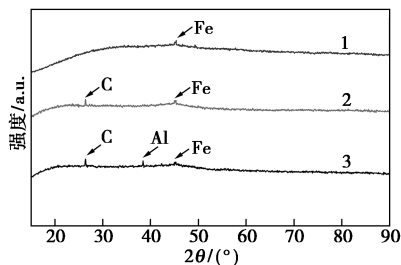
3 结果与分析

3.1 纳米微电解材料的表征

3.1.1 XRD 表征分析

通过 XRD 测试样品的晶型。 $n\text{Fe}/n\text{Al}/\text{AC}$ 、 $n\text{Fe}/\text{AC}$ 、AC 的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,位于 $2\theta=45^\circ$ 的峰是零价铁 Fe^0 的体心立方结构中(110)晶面的衍射特征峰,表明 $n\text{Fe}$ 通过液

相还原法被成功制备^[9]。位于 26.7° 的峰是 AC 的 (002) 晶面的衍射特征峰, 位于 $2\theta = 38.5^\circ$ 的峰代表 Al 的 (110) 晶面的衍射峰。Al、Fe、AC 的特征衍射峰图样的特定位置得到了反映, 表明通过液相共还原法成功制备复合纳米材料 nFe/nAl/AC。

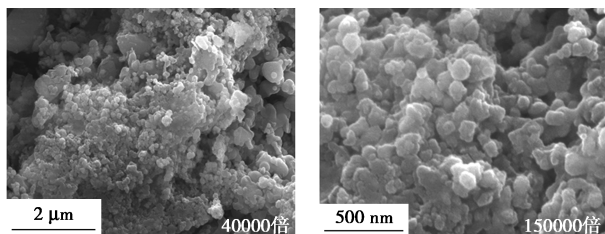


1—nFe; 2—nFe/AC; 3—nFe/nAl/AC

图 1 不同样品的 XRD 图

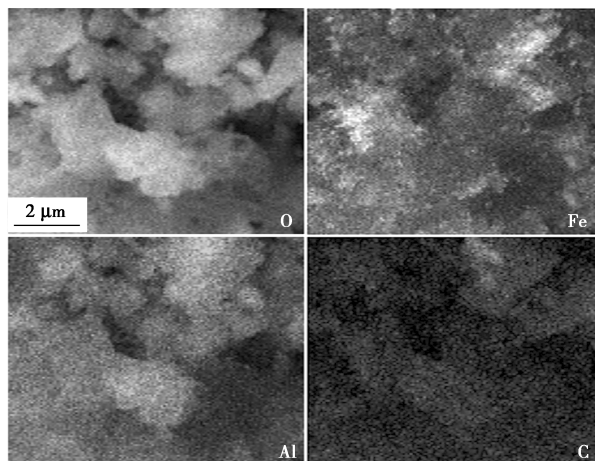
3.1.2 SEM 表征分析

nFe/nAl/AC 微电解材料的 SEM 图及 EDX 元素分布图如图 2 所示。由图 2(a) 和图 2(b) 中可以看出, nFe 和 nAl 分散在活性炭表面, 表面粗糙不平, 有利于增加废水与微电解材料的接触位点和增加催化活性位点。由图 2(c) 中可以看出, nFe/nAl/AC 微电解材料主要有 O、Fe、Al、AC 四种元素构成。Fe 和 Al 元素均匀负载在 AC 上, O 元素主要来自于



(a) nFe/nAl/AC 的 SEM 图

(b) nFe/nAl/AC 的 SEM 图



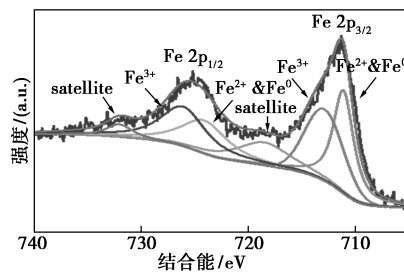
(c) nFe/nAl/AC 的 EDX

图 2 nFe/nAl/AC 微电解材料扫描电镜图及 EDX 元素分布图

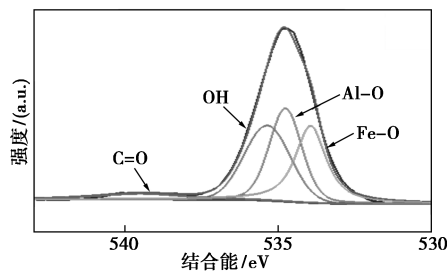
表面羟基及在制备或者存储过程中被空气中的氧气氧化生成铁、铝氧化物。

3.1.3 XPS 表征分析

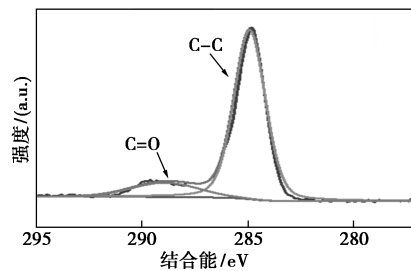
利用 XPS 进一步表征 nFe/nAl/AC 微电解材料的元素组成及化合价态, 结果如图 3 所示。由图 3 (a) 中可以看出, 对应的 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 处的轨道结合能可拟合为 4 个峰。其中在 Fe 2p_{3/2} 轨道中由 Fe³⁺、Fe²⁺ & Fe⁰ 的峰组成, 对应的结合能分别为 713.2 eV 和 711.2 eV; Fe 2p_{1/2} 轨道中 Fe³⁺、Fe²⁺ & Fe⁰ 对应的结合能分别为 726.3、724.4 eV。表明复合材料形成了典型的 nFe 核壳结构, 外壳为 FeOOH、Fe₂O₃ 及 FeO 组成的铁氧化物, 内核为 Fe⁰,



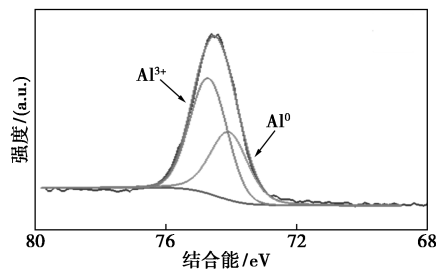
(a) Fe 2P



(b) O 1s



(c) C 1s



(d) Al 3d

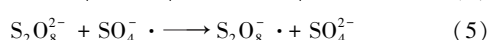
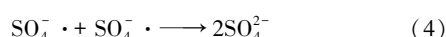
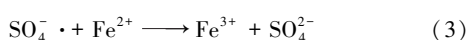
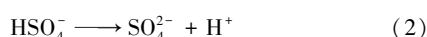
图 3 XPS 精细谱图

可加快 nFe 表面电子转移速率,有助于 Fe^0 核心可控地发挥效能。由图 3(b)中可以看出, O 1s 能谱可拟合为 4 个峰,在 539.6、535.4、534.8、533.9 eV 处结合能对应的化合物分别对应的是 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\text{Al}-\text{O}$ 、 $\text{Fe}-\text{O}$ 。由图 3(c)中可以看出,对 C 1s 进行拟合,主要由 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{C}$ 两个峰组成,其结合能分别为 288.9 eV 和 284.8 eV。由图 3(d)中可以看出, Al 3d 可拟合为 2 个峰,在 74.7 eV 和 74.1 eV 处的结合能分别为 Al_2O_3 和 Al^0 [10]。

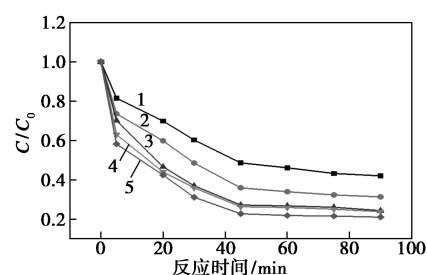
3.2 铁/铝/碳微电解联合过硫酸盐降解清洗废水

3.2.1 过硫酸盐投加量的影响

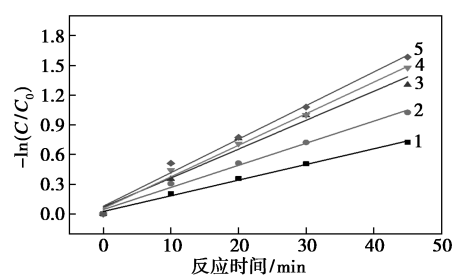
当 nFe/nAl/AC 微电解材料质量浓度为 2 g/L 时, PS 浓度对清洗废水的降解效果的影响如图 4 所示。由图 4(a)可知,当 PS 浓度从 15 mmol/L 增加至 20 mmol/L 时, COD 去除率提高。对反应过程进行拟一级反应动力学分析,拟合公式为 $-\ln(C/C_0) = kt$, 其中: C_0 为初始 COD 值; C 为不同反应时间的废水 COD 值; k 为化学反应速率常数。随着 PS 浓度继续增加, k 增加速率缓慢,说明增加 PS 浓度对提高降解效果意义不大 [11]。另外,探究了絮凝前溶液中 PS、总铁含量、 Fe^{2+} 和 Al^{3+} 4 种物质的含量变化,结果如图 4(c)所示。PS 水解产生 H^+ , 如式(1)、式(2)所示,促进 nFe/nAl/AC 中 Fe 和 Al 组分的溶出, Al^{3+} 和总铁质量浓度随 PS 浓度增加而增加 [12]。但是,发挥重要催化活化 PS 作用的 Fe^{2+} 质量浓度却呈现先增大后减小的规律,说明当 PS 浓度为 10~15 mmol/L 时, PS 量不足,生成的 Fe^{2+} 没有被完全消耗,有所剩余;当 PS 浓度为 15~20 mmol/L 时,总铁质量浓度不断增加,但 Fe^{2+} 却没有显著变化,原因是新生成的 Fe^{2+} 被用来活化 PS;当 PS 投浓度增加为 30 mmol/L 时, Fe^{2+} 质量浓度减小,因为产生了大量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 Fe^{2+} 反应,生成 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 。同时,大量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 一方面会自身发生淬灭反应;另一方面,未活化 PS 也会和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 生成氧化能力较弱的 $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}$ [13], 如式(3)~式(5)所示。



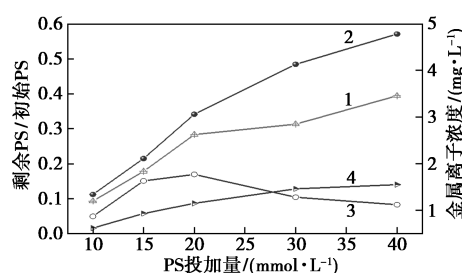
综上所述,过量的 PS 不会显著增加降解效率,但过高浓度的硫酸盐会对环境造成污染 [14]。因此,选用 20 mmol/L 作为 PS 的投加量。



1—10 mmol/L; 2—15 mmol/L; 3—20 mmol/L; 4—30 mmol/L; 5—40 mmol/L
(a) PS 浓度的影响



1—10 mmol/L, $K=0.016 \text{ min}^{-1}$; 2—15 mmol/L, $K=0.022 \text{ min}^{-1}$;
3—20 mmol/L, $K=0.029 \text{ min}^{-1}$; 4—30 mmol/L, $K=0.032 \text{ min}^{-1}$;
5—40 mmol/L, $K=0.034 \text{ min}^{-1}$
(b) 反应动力学

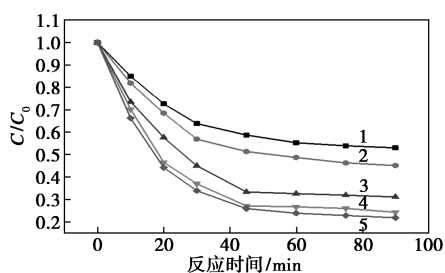


1— C/C_0 (PS); 2—总铁量浓度; 3— Fe^{2+} 质量浓度;
4—Al 质量浓度
(c) 反应后溶液中不同粒子含量的变化

图 4 PS 浓度对清洗废水降解的影响

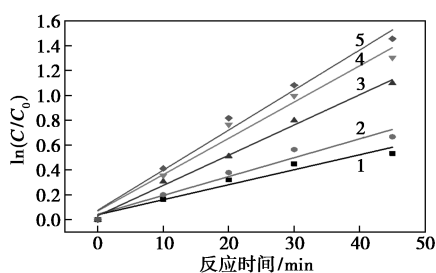
3.2.2 铁/铝/碳微电解材料投加量的影响

当 PS 的浓度为 20 mmol/L 时, nFe/nAl/AC 微电解材料质量浓度对清洗废水的降解效果影响如图 5 所示。由图 5 中可以看出,随着微电解材料质量浓度的增加, COD 去除率和反应速率常数 k 均增加,说明增加微电解材料可以提高对污染物的去除。当 nFe/nAl/AC 质量浓度由 2.0 g/L 增加到 3.0 g/L 时,反应速率常数 k 和 COD 去除率增加缓慢,原因与添加过多 PS 相似,归因于活化产生的过量 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 会被 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 及其自身淬灭,导致自由基的清除,因而去除率和反应速率增加缓慢 [15]。同时,微电解材料投加量的增加也会导致金属离子溶出量加大。因此,选用 2.0 g/L 作为 nFe/nAl/AC 的质量浓度。



1—0.5 g/L; 2—1.0 g/L; 3—1.5 g/L; 4—2.0 g/L; 5—3.0 g/L

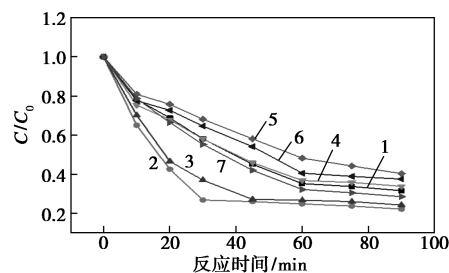
(a) 微电解材料投加量对降解 COD 的影响



1—0.5 g/L, $K=0.012 \text{ min}^{-1}$; 2—1.0 g/L, $K=0.015 \text{ min}^{-1}$;
3—1.5 g/L, $K=0.024 \text{ min}^{-1}$; 4—2.0 g/L, $K=0.029 \text{ min}^{-1}$;
5—3.0 g/L, $K=0.032 \text{ min}^{-1}$

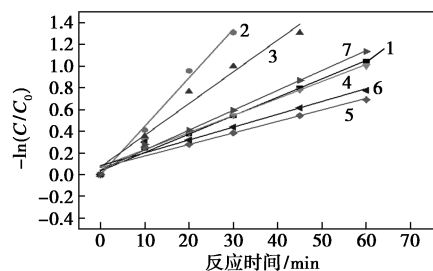
(b) 反应动力学

图 5 nFe/nAl/AC 材料投加量对清洗废水降解的影响



1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=6.8; 4—pH=9; 5—pH=10;
6—pH=11; 7—pH=12

(a) 微电解材料投加量降解 COD 的影响



1—pH=3, $K=0.017 \text{ min}^{-1}$; 2—pH=5, $K=0.045 \text{ min}^{-1}$;
3—pH=6.8, $K=0.029 \text{ min}^{-1}$; 4—pH=9, $K=0.016 \text{ min}^{-1}$;
5—pH=10, $K=0.011 \text{ min}^{-1}$; 6—pH=11, $K=0.012 \text{ min}^{-1}$;
7—pH=12, $K=0.018 \text{ min}^{-1}$

(b) 反应动力学

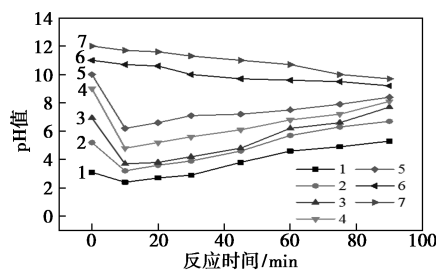
3.2.3 反应初始 pH 的影响

初始 pH 对清洗废水的降解效果如图 6 所示。由图 6(a) 和图 6(b) 可知, pH=5 时, 反应 30 min 即可达到反应平衡, COD 去除率最高, 反应速率常数 k 最大; 在 pH=6.8 的原水条件下, 反应降解效果也优于强酸和强碱下的结果。原因如下:

(1) 由图 6(c) 可知, 当溶液 pH 在 5~10 之间时, 随着微电解反应的发生, 废水反应体系的 pH 会降低, 这是因为 PS 可以水解生成 H^+ , 促进 Fe^{2+} 和 Al^{3+} 金属离子的溶出, Fe^{2+} 可以有效活化 PS 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 暴露出的 AC、 Fe^0 和 Al^0 同样可以活化 PS; 随着 H^+ 的消耗, pH 缓慢稳定在 6~8 之间^[16]。这个 pH 范围内会生成 Fe 和 Al 的絮凝沉淀物, 絮凝沉淀杂质。

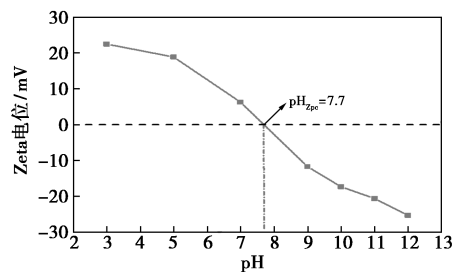
(2) 由图 6(d) 可知, nFe/nAl/AC 零点电位 $\text{pH}_{\text{zpc}}=7.7$ 。当 $\text{pH}<\text{pH}_{\text{zpc}}=7.7$ 时, nFe/nAl/AC 表面带正电荷, 在静电引力的作用下, 有利于对阴离子 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的吸附, 因而原水 pH 下仍能保持较高的 COD 去除率^[17]。

(3) 当 pH=3 时, COD 去除率低。因为 PS 水解, 使得溶液 $\text{pH}<3$, Fe^{2+} 的快速溶出, 促进体系生成产生的大量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 会发生自身淬灭, 同时多余的 Fe^{2+} 也会淬灭 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 导致去除率没有显著增加。



1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=6.8; 4—pH=9; 5—pH=10;
6—pH=11; 7—pH=12

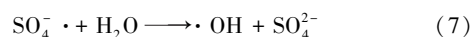
(c) 反应过程中 pH 的变化



(d) nFe/nAl/AC 的 pH_{zpc}

图 6 nFe/nAl/AC 材料质量浓度对清洗废水降解的影响

(4) 在中性和碱性条件下, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 也会生成 $\cdot\text{OH}$, 协同作用氧化污染物, 反应式为:



3.3 活性自由基捕获实验

在 nFe/nAl/AC 质量浓度为 2.0 g/L、Ps 浓度为 20 mmol/L、曝气时间为 90 min 时,不同 pH 下淬灭剂种类对清洗废水降解 COD 的影响如表 1 所示。由表 1 中可以看出,pH=3 时,EtOH 和 TBA 均抑制降解,EtOH 抑制效果更强,表明此时 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 占主导地位。当反应在中性环境下进行时,添加 EtOH 和 TBA 后,去除率分别由 75.7% 降为 32.6% 和 57.3%,表明 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 协同作用,这是因为随着 OH^- 的增加,PS 会和 OH^- 结合生成 $\cdot\text{OH}$ ^[18]。随着初始废水 pH 的增加,碱性环境中 EtOH 和 TBA 的抑制作用相当,可以得知,此时发挥降解污染物主要作用的是 $\cdot\text{OH}$ 。

表 1 EtOH 和 TBA 对 COD 去除率的影响 %

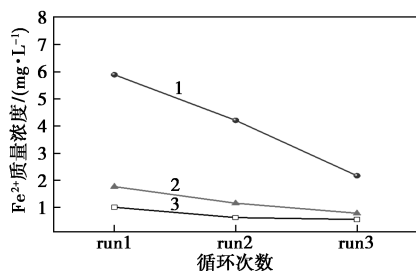
	EtOH	TBA	无淬灭剂
pH=3	47.7	62.3	67.8
pH=6.8	32.6	57.3	76.2
pH=11	40.8	43.6	57.7

3.4 循环稳定性实验

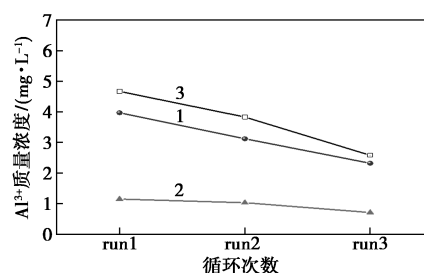
nFe/nAl/AC 可通过磁性回收再利用,其循环使用对清洗废水的降解效果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,nFe/nAl/AC-PS 体系在降解清洗废水时,循环 3 次后,去除率均有所下降。但是在中性环境中循环稳定性相对最优,去除率仍有 61.2%,高于强酸和强碱环境中。絮凝沉淀前溶出的 Fe^{2+} 和 Al^{3+} 的质量浓度如图 7 所示。由图 7 中可以看出,中性条件下金属溶出率低,对环境污染小,后期更易去除,nFe/nAl/AC-PS 体系实现了中性条件下有效去除有机污染物。

表 2 循环使用次数对 COD 去除率的影响 %

	循环 1 次	循环 2 次	循环 3 次
pH=3	68.5	54.7	43.9
pH=6.8	75.7	70.8	61.2
pH=11	62.6	50.7	38.8



(a) 溶出 Fe^{2+} 的情况



(b) 溶出 Al^{3+} 的情况

1—pH=3; 2—pH=6.8; 3—pH=11

图 7 絮凝沉淀前溶出 Fe^{2+} 和 Al^{3+} 的质量浓度变化情况

4 结论

通过液相共还原法制备的纳米微电解材料 nFe/nAl/AC 和过硫酸盐联用降解清洗废水。当 nFe/nAl/AC 的质量浓度为 2.0 g/L、PS 浓度为 20 mmol/L,原 pH 下,曝气 90 min 絮凝沉降完全后,清洗废水 COD 去除率达到 75.7%, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 协同发挥作用降解 COD。循环使用 3 次后,COD 去除率仍有 61.2%,絮凝后测得 Al^{3+} 以及总铁质量浓度分别为 0.09 mg/L 和 0.67 mg/L。nFe/nAl/AC-PS 体系可通过 4 种途径发挥主要作用,包括 nFe/nAl/AC 体系本身的微电解反应、Al 对 PS 的活化、Fe 对 PS 的活化和 AC 对 PS 的活化,生成的活性物质包括 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 Fe^{2+} 和 $[\text{H}]$ 。nFe/nAl/AC-PS 体系在降解清洗废水时,二者协同反应,在较宽的 pH 范围内均可降解清洗废水,对于降解工业废水具有现实意义。

参考文献

- [1] 钟群莲,杨阳,周振,等.化学清洗废水处理技术的研究进展[J].上海电力学院学报,2019,35:261-266.
- [2] 王毅博,难降解工业废水的微电解及生物处理技术研究[D].西安:西安理工大学,2018.
- [3] Mortazavian S, An H, Chun D, et al. Activated carbon impregnated by zero-valent iron nanoparticles (AC/nZVI) optimized for simultaneous adsorption and reduction of aqueous hexavalent chromium: Material characterizations and kinetic studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353: 781-795.
- [4] 仇植,铁炭微电解/Fenton 氧化联合生物强化技术处理环氧树脂高盐废水[D].合肥:合肥工业大学,2020.
- [5] 孔令帅,纳米环境矿物材料活化过硫酸盐与活性氧形成机理分析[D].济南:山东大学,2020.
- [6] 银仁莉,过硫酸盐的非自由基氧化降解磺胺类抗生素的效能及机制[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2019.
- [7] Mahmoud A S, Farag R S, Elshfai M M, et al. Nano zero-valent aluminum (nZVAL) preparation, characterization, and application for the removal of soluble organic matter with artificial intelligence, isotherm study, and kinetic analysis[J]. Air, Soil and Water Research, 2019, 12: 1-13.

(下转第 156 页)

- [2] Ferasat Z, Panahi R, Mokhtarani B. Natural polymer matrix as safe flocculant to remove turbidity from kaolin suspension; Performance and governing mechanism [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 255(11): 109939.1-10.
- [3] Teh C Y, Budiman P M, Shak K P Y, *et al.* Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(16): 4363-4389.
- [4] Chao H J, Zhang X, Wang W, *et al.* Evaluation of carboxymethylpullulan-AICI-3 as a coagulant for water treatment; A case study with kaolin [J]. *Water Environment Research*, 2020, 92(2): 302-309.
- [5] Lee C S, Robinson J, Chong M F. A review on application of flocculants in wastewater treatment [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2014, 92(6): 489-508.
- [6] Wei H, Gao B, Ren J, *et al.* Coagulation/flocculation in dewatering of sludge; A review [J]. *Water Research*, 2018, 143(15): 608-631.
- [7] Sun P, Tian Q Y, Zhao M G, *et al.* Aluminum-induced ethylene production is associated with inhibition of root elongation in *Lotus japonicus* L [J]. *Plant & Cell Physiology*, 2007, 48(8): 1229-1235.
- [8] Liu X, Lu X, Xie J, *et al.* Synthesis of a novel tunable lignin-based star copolymer and its flocculation performance in the treatment of kaolin suspension [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210(8): 355-363.
- [9] Huang W, Yang G, Liu Y, *et al.* Preparation of cellulose-base amphoteric flocculant and its application in the treatment of wastewater [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 215(7): 179-188.
- [10] Seki H, Suzuki A. Flocculation of diatomite by methylated egg albumin [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 263(1): 42-46.
- [11] Xia S H, Wang Z, Xu S Y. Characteristics of *Bellamyia purificata* snail foot protein and enzymatic hydrolysates [J]. *Food Chemistry*, 2007, 101(3): 1188-1196.
- [12] Liang X, Ma C, Yan X, *et al.* Structure, rheology and functionality of whey protein emulsion gels; Effects of double cross-linking with transglutaminase and calcium ions [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 102: 1055-1069.
- [13] Garnjanagoonchorn W, Changpuak A. Preparation and partial characterization of eggshell calcium chloride [J]. *International Journal of Food Properties*, 2007, 10(3): 497-503.
- [14] Wu X, Liu Y, Liu A, *et al.* Improved thermal-stability and mechanical properties of type I collagen by crosslinking with casein, keratin and soy protein isolate using transglutaminase [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 98: 292-301.
- [15] Liimatainen H, Sirvio J, Sundman O, *et al.* Use of nanoparticulate and soluble anionic celluloses in coagulation-flocculation treatment of kaolin suspension [J]. *Water Research*, 2012, 46(7): 2159-2166.
- [16] Ying W, Donghai W, Xiuzhi Susan S. Effect of esterification on soy protein adhesive performance [J]. 2005, 349(3): 713-719.
- [17] Chua S C, Show P L, Chong F K, *et al.* Lentil waste as novel natural coagulant for agricultural wastewater treatment [J]. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2020, 82(9): 1833-1847.
- [18] Liu X, Seki H, Maruyama H. Flocculation of kaolin and kanto loam by methylated soy protein [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 93(3): 1-7.
- [19] Liu Y, Zheng H, An Y, *et al.* Ultrasound-assisted synthesis of the β -cyclodextrin based cationic polymeric flocculants and evaluation of flocculation performance; Role of β -cyclodextrin [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 228: 11573-11575.
- [20] Nasim T, Pal A, Bandyopadhyay A. Flocculation of aqueous kaolin suspension using a biodegradable flocculant system of poly (vinyl alcohol)-Acacia nilotica gum blends [J]. *Applied Clay Science*, 2018, 152: 83-92. ■
- (上接第 149 页)
- [8] 尤奇中. 碳负载纳米铁强化微电解技术处理印染废水研究 [D]. 新乡: 河南师范大学, 2013.
- [9] Castro C S, Guerreiro M C, Oliveira L C A, *et al.* Iron oxide dispersed over activated carbon; Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 367: 53-58.
- [10] Fu F, Cheng Z, Dionysiou D D, *et al.* Fe/Al bimetallic particles for the fast and highly efficient removal of Cr(VI) over a wide pH range; Performance and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 298: 261-269.
- [11] Gao C, Yu W, Zhu Y, *et al.* Preparation of porous silicate supported micro-nano zero-valent iron from copper slag and used as persulfate activator for removing organic contaminants, *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142131.
- [12] Ji Z Y, Zhao M Y, Zhao Y Y, *et al.* Lithium extraction process on spinel-type LiMn_2O_4 and characterization based on the hydrolysis of sodium persulfate [J]. *Solid State Ionics*, 2017, 301: 116-124.
- [13] Li R, Kong J, Liu H, *et al.* Removal of indomethacin using UV-Vis/peroxydisulfate; Kinetics, toxicity, and transformation pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 809-817.
- [14] 杨永红, 秦坤. 硫酸盐的环境危害及含硫酸盐废水处理技术 [J]. *当代化工*, 2015, 44: 2018-2020.
- [15] Ike I A, Linden K G, Orbell J D, *et al.* Critical review of the science and sustainability of persulfate advanced oxidation processes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 651-669.
- [16] Zhang W, Li X, Yang Q, *et al.* Pretreatment of landfill leachate in near-neutral pH condition by persulfate activated Fe-C micro-electrolysis system [J]. *Chemosphere*, 2019, 216: 749-756.
- [17] Kong F, Zhang Y, Wang H, *et al.* Removal of Cr(VI) from wastewater by artificial zeolite spheres loaded with nano Fe-Al bimetallic oxide in constructed wetland [J]. *Chemosphere*, 2020, 257: 127224.
- [18] Cai M, Zhang Y, Dong C, *et al.* Dionysiou, Z. Wei, Manganese doped iron-carbon composite for synergistic persulfate activation; Reactivity, stability, and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 405: 124228. ■