

杨晓婷, 邱海燕, 谯梦丹, 等. Fenton 氧化法与电絮凝法对水中盐酸四环素的去除[J]. 净水技术, 2022, 41(3):90-99,159.  
 YANG X T, QIU H Y, QIAO M D, et al. Removal of tetracycline hydrochloride in water by Fenton oxidation and electroflocculation process[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(3):90-99,159.



扫我试试?

## Fenton 氧化法与电絮凝法对水中盐酸四环素的去除

杨晓婷<sup>1</sup>, 邱海燕<sup>1</sup>, 谯梦丹<sup>1</sup>, 石宇<sup>1</sup>, 徐波<sup>1,\*</sup>, 兰贵红<sup>1</sup>, 高虹<sup>2</sup>

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川成都 610500; 2. 吉林油田分公司油气工程研究院, 吉林松原 138000)

**摘要** 针对水中存在盐酸四环素(TC)带来的问题, 研究 Fenton 氧化法中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量、FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 投加量、初始 pH、反应时间和初始 TC 浓度对 TC 和 COD<sub>Cr</sub> 去除效果的影响, 以及电絮凝法中电流强度、极板距离、电解时间和初始 TC 浓度对 TC 和 COD<sub>Cr</sub> 去除效果的影响。结果表明: 处理 100 mg/L 的 TC 废水时, Fenton 氧化法最佳操作条件是 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 2.0 mL/L、FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 投加量为 4.634 g/L、初始 pH 值为 3.0、反应时间为 20 min, 此时 TC、COD<sub>Cr</sub> 去除率分别为 91.67%、75.00%; 电絮凝法最佳操作条件是电流强度为 0.20 A、极板间距为 34 mm、反应时间为 20 min, 此时铁电极的 TC、COD<sub>Cr</sub> 去除率分别为 88.57%、75.00%, 铝电极的 TC、COD<sub>Cr</sub> 去除率分别为 95.32%、80.00%。铝电极处理 TC 效率高于铁电极和 Fenton 氧化法的处理效率。

**关键词** 盐酸四环素 Fenton 氧化法 电絮凝 氧化 去除

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)03-0090-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.03.014

## Removal of Tetracycline Hydrochloride in Water by Fenton Oxidation and Electroflocculation Process

YANG Xiaoting<sup>1</sup>, QIU Haiyan<sup>1</sup>, QIAO Mengdan<sup>1</sup>, SHI Yu<sup>1</sup>, XU Bo<sup>1,\*</sup>, LAN Guihong<sup>1</sup>, GAO Hong<sup>2</sup>

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

2. Research Institute of Oil & Gas Engineering, Jilin Oilfield Branch, Songyuan 138000, China)

**Abstract** In view of the problems caused by the presence of tetracycline hydrochloride (TC) in water, the effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O dosage, initial pH value, reaction time and initial concentration of TC in Fenton oxidation process on removal efficiency of TC and COD<sub>Cr</sub> were studied. And the influence of current intensity, inter-electrode distance, electrolysis time and initial concentration of TC in electroflocculation process on the removal effect of TC and COD<sub>Cr</sub> were studied. Results showed that the removal rates of TC and COD<sub>Cr</sub> by Fenton oxidation process were 91.67% and 75.00% respectively, under optimal operating condition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage of 2.0 mL/L, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O dosage of 4.634 g/L, initial pH value of 3.0, reaction time of 20 min and initial concentration of TC of 100 mg/L. The removal rates of TC and COD<sub>Cr</sub> by iron electrode were 88.57% and 75.00%, respectively, and that by aluminum electrode were 95.32% and 80.00%, respectively, under optimal operating condition of the electroflocculation process of current intensity of 0.20 A, inter-electrode distance of 34 mm, reaction time of 20 min and initial concentration of TC of 100 mg/L. The efficiency of TC treatment with aluminum electrode is higher than that of iron electrode and Fenton oxidation process.

**Keywords** tetracycline hydrochloride(TC) Fenton oxidation electroflocculation (EF) oxidation removal

[收稿日期] 2020-10-10

[基金项目] 典型工业聚集区废水稳定达标技术集成研发与示范(2018SZ0313)

[作者简介] 杨晓婷(1993—),女,硕士,研究方向为水污染治理,E-mail:1083331069@qq.com。

[通信作者] 徐波(1977—),男,博士,研究方向为环境生物技术,E-mail:boxu416@sina.com。

抗生素是一种具有抑制和杀灭病菌及致病微生物能力的化学物质,近年来被普遍使用,导致其使用量非常大甚至出现滥用。据统计,我国36种抗生素向环境的总排放量为53 800 t,其中46%会排放进入河流,54%会被土壤吸收<sup>[1]</sup>。环境中抗生素的大量残留会导致耐药基因和细菌的大量产生<sup>[2-3]</sup>,造成水体、沉积物和土壤的污染。盐酸四环素(tetracycline hydrochloride, TC)作为医疗和畜牧业常用抗生素,在水体、土壤等介质中大量残留。在水环境中,残留的TC不仅会影响水中微生物的组成与活性,还会对水生生物产生毒害作用,从而破坏水环境的生态平衡,给人类健康和生态系统带来影响<sup>[4]</sup>。

目前,物化法<sup>[5-7]</sup>和生物法<sup>[8-9]</sup>是处理抗生素废水的常用方法,但这些方法各有局限。高级氧化技术(AOPs)作为一种降解废水中难降解有机物的方法,包括臭氧氧化法<sup>[10]</sup>、湿式氧化法<sup>[11]</sup>、光催化氧化法<sup>[12]</sup>等。在AOPs中,Fenton氧化法作为处理抗生素废水的传统方法,因其氧化效率高且操作简单而得到普遍应用<sup>[13-14]</sup>。同样,电絮凝法(electroflocculation, EF)因为处理成本低廉、效率高、不会造成二次污染以及污泥产量少等优点而应用于抗生素废水的处理<sup>[7,15]</sup>。然而,报道这两种方法单独运用于抗生素处理的研究虽多,但缺乏两种方法同做比较的研究。

本试验以TC溶液为处理对象,研究Fenton氧化法的 $H_2O_2$ 投加量、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 投加量、初始pH、反应时间和初始TC浓度对TC去除效果的影响,以及EF中电流强度、极板距离、电解时间和初始TC浓度对TC去除效果的影响,并比较Fenton氧化法与EF对TC去除中哪一种效率更高,为去除水中TC的实际应用提供参考。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验试剂及仪器

试验试剂:TC;柠檬酸三钠(分析纯); $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (分析纯); $H_2O_2$ (30%); $Na_2SO_4$ (分析纯);NaOH(分析纯);浓 $H_2SO_4$ (98%)。其余试剂均为分析纯,试验过程中所有水溶液均使用超纯水配制。

试验仪器:电解槽;多用电泳仪(DYY-10C型电泳仪);磁力搅拌器(78-1);COD消解仪(COD-571-1);紫外分光光度计(UV-1800);PHS-3C型

精密pH计。

试验装置:电絮凝装置如图1所示。电絮凝反应体系由电解槽、金属电极、磁力搅拌器和多用电泳仪组成,其中反应器大小为 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ ,有效容积为0.9 L。

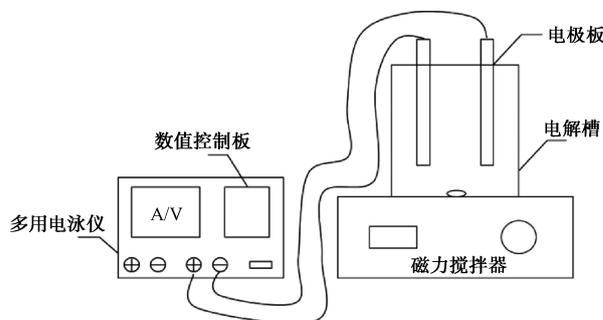


图1 电絮凝试验装置

Fig. 1 Experimental Setup of EF Process

### 1.2 试验水质

试验用水采用TC(100 mg/L)和柠檬酸三钠(50 mg/L)混合配制的溶液,其 $COD_{Cr}$ 含量为 $(246.4 \pm 20.0)$  mg/L, pH值为 $5.4 \pm 0.2$ 。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 Fenton氧化试验方法

室温下量取100 mL配制溶液于250 mL烧杯中,用一定浓度的NaOH和 $H_2SO_4$ 调节pH至指定范围,然后在磁力搅拌器的搅拌下加入一定量的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,待其溶解后加入一定体积的 $H_2O_2$ (30%),反应一定时间后,静置一段时间,取滤清液测定TC去除率、 $COD_{Cr}$ 去除率。

#### 1.3.2 电絮凝试验方法

每次试验在电解槽中加入300 mL待处理配制溶液,并加入适量的 $Na_2SO_4$ (100 mg/L)作为电解质。将金属电极(铝、铁电极)插入电解槽中连接电源,电极板(尺寸为 $96\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ ,厚为3 mm)每次使用前用砂纸打磨至光滑并用稀盐酸(0.1 mol/L)清洗,每块极板的有效尺寸为 $19\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ ,电极间距根据试验所需用电解槽内的小卡槽调节,电流强度由多用电泳仪调节。反应一定时间,取样过滤后测定TC去除率、 $COD_{Cr}$ 去除率。

### 1.4 分析项目与测定

(1)  $COD_{Cr}$ :重铬酸盐法(HJ 828—2017)。

(2) TC:所取水样经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 水系滤膜过滤后进行各项参数测定。TC用紫外可见分光光度计于

276.4 nm 波长(此波长下柠檬酸三钠无吸收)下进行定量测定,该波长为 TC 在 200~400 nm 的最大吸收波长(图 2)。配制 TC 质量浓度为 0、1、2、4、6、8、10、20、40、60 mg/L,用紫外分光光度计在 276.4 nm 下测量不同 TC 质量浓度的吸光度  $A$ ,绘制标准曲线并得到线性回归方程  $A = 0.0358c_{TC} - 0.0093$ ,相关系数  $R^2 = 0.99961$ ,利用线性回归方程可计算不同吸光度下 TC 的浓度,TC 浓度-吸光度标准曲线如图 3 所示。

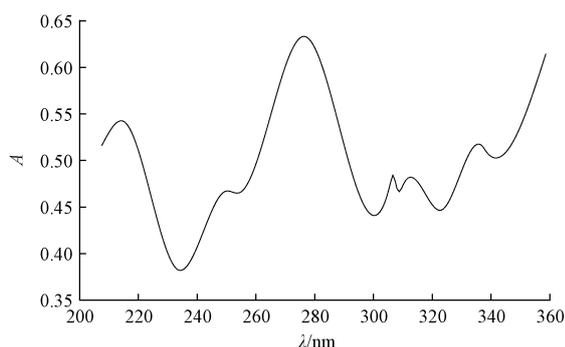


图 2 TC 紫外扫描图谱

Fig. 2 UV Scanning Spectrum of TC

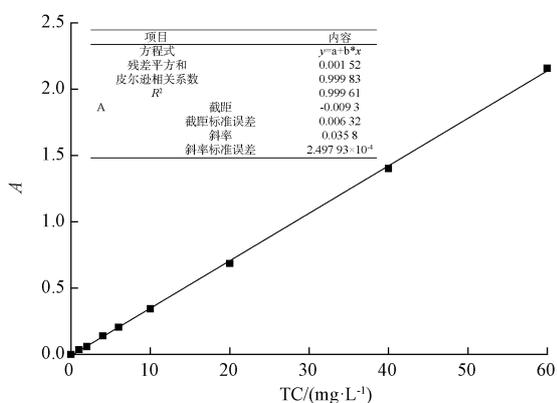


图 3 TC 浓度-吸光度标准曲线

Fig. 3 Standard Curve of TC Concentration-Absorbance

### 1.5 降解效率评估计算

试验中主要测定的是  $COD_{Cr}$  和 TC 含量,根据得到的试验数据可以计算出  $COD_{Cr}$  及 TC 去除率,去除率的计算如式(1)和式(2)。

$$\eta_1 = \frac{c_0 - c_i}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta_2 = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中: $\eta_1$ ——TC 去除率;

$\eta_2$ —— $COD_{Cr}$  去除率;

$c_0$ ——TC 模拟废水中原始 TC 的质量浓度,mg/L;

$c_i$ ——TC 模拟废水经处理后 TC 的质量浓度,mg/L;

$C_0$ ——TC 模拟废水原始  $COD_{Cr}$  的质量浓度,mg/L;

$C_i$ ——TC 模拟废水经处理后  $COD_{Cr}$  的质量浓度,mg/L。

### 1.6 电能耗计算

试验中降解所需的电能耗计算如式(3)。

$$W = \frac{UIt}{V} \quad (3)$$

其中: $W$ ——降解 1 L 抗生素所需要消耗的电能耗,kW·h/L;

$t$ ——电解时间,h;

$V$ ——溶液体积,L;

$U$ ——平均电压,V;

$I$ ——电流强度,A。

## 2 结果和讨论

### 2.1 Fenton 氧化法对水中 TC 的去除

#### 2.1.1 $H_2O_2$ 投加量的影响

$H_2O_2$  是反应过程中·OH 的来源,因此,·OH 的产生量与 Fenton 试剂的投加量相关<sup>[16]</sup>。试验初始 TC 质量浓度为 100 mg/L,初始 pH 值为 5.4,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  投加量为 2.323 g/L,反应时间为 20 min。设置  $H_2O_2$  投加量为 0.8、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mL/L 这 6 个梯度,探究不同  $H_2O_2$  投加量对 TC 及  $COD_{Cr}$  去除效果的影响,结果如图 4 所示。

结果表明,TC 和  $COD_{Cr}$  去除率随着  $H_2O_2$  投加量的增加先增加后减少,当  $H_2O_2$  投加量为 2.0 mL/L 时,TC 和  $COD_{Cr}$  去除率分别为 76.74% 和 60.00%,当  $H_2O_2$  投加量大于 2.0 mL/L 时,TC 和  $COD_{Cr}$  去除率有减小的趋势。因此,在  $Fe^{2+}$  含量一定的条件下,降解效率主要取决于  $H_2O_2$  的投加量<sup>[17]</sup>。因为在酸性情况下, $Fe^{2+}$  会催化  $H_2O_2$  生成·OH,随着  $H_2O_2$  投加量增加,·OH 生成量不断增加并被全部用于降解,故 TC 和  $COD_{Cr}$  去除率不断增加;但当  $H_2O_2$  投加量超过一定值时,过多的  $H_2O_2$

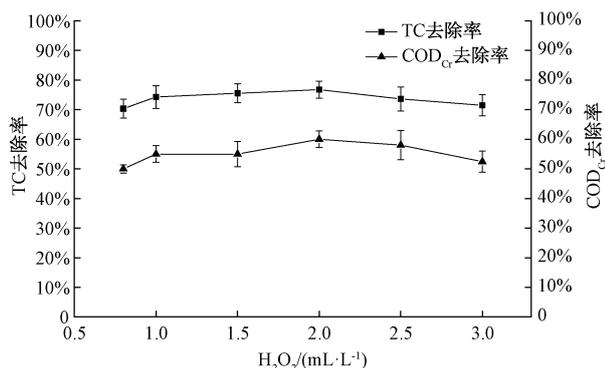


图4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量对TC及COD<sub>Cr</sub>去除效果的影响

Fig. 4 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Dosage on TC and COD<sub>Cr</sub> Removal

部分自身分解,且过多的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与Fe<sup>2+</sup>反应生成Fe<sup>3+</sup>,Fe<sup>3+</sup>会抑制·OH的生成<sup>[18]</sup>,同时过多的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>会增加其对·OH的捕获而产生·O<sub>2</sub>H,·O<sub>2</sub>H氧化能力低于·OH<sup>[19]</sup>。因此,当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量继续增加时,TC和COD<sub>Cr</sub>去除效果受到微弱抑制。综上,确定最佳H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量为2.0 mL/L。

### 2.1.2 Fe<sup>2+</sup>投加量的影响

试验初始TC质量浓度为100 mg/L,初始pH值为5.4,根据2.1.1确定H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量为2.0 mL/L,反应时间为20 min。设置FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O投加量为1.158、1.544、2.316、4.634、5.790、9.264、23.160 g/L这7个梯度,探究不同FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O投加量对TC及COD<sub>Cr</sub>去除效果的影响,结果如图5所示。

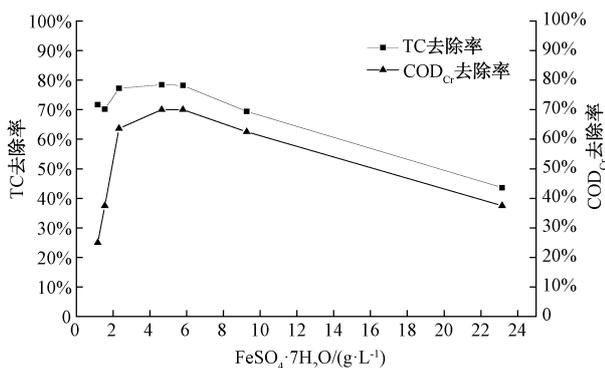


图5 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O投加量对TC及COD<sub>Cr</sub>去除效果的影响

Fig. 5 Effect of FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O Dosage on TC and COD<sub>Cr</sub> Removal

结果表明,TC及COD<sub>Cr</sub>去除率会随FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O投加量的增加先增大后减小,当FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O投加量为4.634 g/L时,TC及COD<sub>Cr</sub>去除率最大,分别为78.46%、70.00%。这是因为在一定范围内,

当FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O投加量少时,Fe<sup>2+</sup>催化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>产生的·OH较少,对TC及COD<sub>Cr</sub>去除效果不好;当FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O投加量增加时,产生的·OH相应增加,对TC及COD<sub>Cr</sub>去除效果相应提高;但当FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O投加量超过某一投加量后,过量的Fe<sup>2+</sup>会消耗H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和·OH生成Fe<sup>3+</sup>,使·OH的产生速率和数量下降,从而使TC及COD<sub>Cr</sub>去除效果降低<sup>[18,20]</sup>。综上,确定最佳FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O投加量为4.634 g/L。

### 2.1.3 初始pH的影响

试验初始TC质量浓度为100 mg/L,根据2.1.1和2.1.2确定H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O投加量分别为2.0 mL/L、4.634 g/L,反应时间为20 min。设置初始pH值为1.0、3.0、5.0、7.0、9.0、11.0这6个梯度,探究不同初始pH对TC及COD<sub>Cr</sub>去除效果的影响,结果如图6所示。

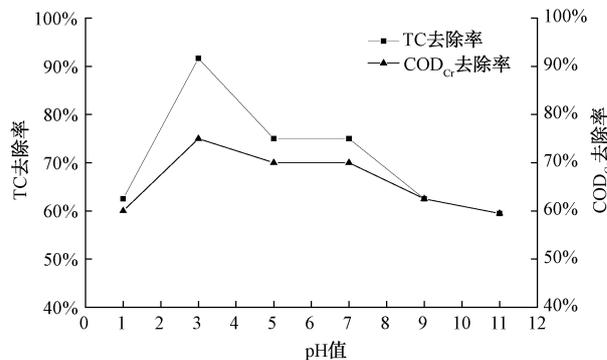


图6 初始pH值对TC及COD<sub>Cr</sub>去除效果的影响

Fig. 6 Effect of Initial pH Value on TC and COD<sub>Cr</sub> Removal

结果表明,随着初始pH的增大,TC及COD<sub>Cr</sub>去除率先增大后减小,当pH值为3.0时,TC和COD<sub>Cr</sub>去除率最高,分别为91.67%和75.00%,因为在pH值为3时有利于生成更多的·OH<sup>[21]</sup>。废水pH过低,H<sup>+</sup>将捕捉水中的·OH,阻止其与水中有机物的反应进程,且过酸条件会破坏Fe<sup>2+</sup>和Fe<sup>3+</sup>的转换平衡,使Fe<sup>2+</sup>催化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>产生·OH的速率下降,处理效果降低<sup>[22-23]</sup>。废水pH过高,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的分解速率增大,·OH的产生速率和数量都降低,且碱性条件下将会生成Fe(OH)<sub>3</sub>沉淀或铁的复杂络合物,从而影响催化效果。综上,确定最佳初始pH值为3.0。

### 2.1.4 反应时间的影响

试验初始TC质量浓度为100 mg/L,根据2.1.1、2.1.2、2.1.3确定H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量为2.0 mL/L、FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O投加量为4.634 g/L、初始pH值为

3.0。设置反应时间为 3、5、10、15、20、25、35、45 min 这 8 个梯度,探究不同反应时间对 TC 及 COD<sub>Cr</sub> 去除效果的影响,结果如图 7 所示。

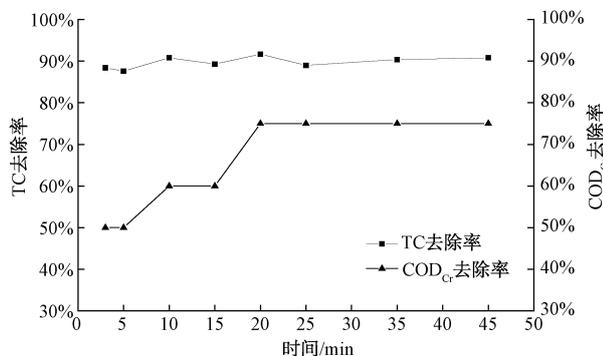


图 7 反应时间对 TC 及 COD<sub>Cr</sub> 去除效果的影响

Fig. 7 Effect of Reaction Time on TC and COD<sub>Cr</sub> Removal

结果表明,在反应前 20 min 内,TC 及 COD<sub>Cr</sub> 去除率随时间的延长而增加;当反应时间为 20 min 时,TC 及 COD<sub>Cr</sub> 去除率达到最大值,分别为 91.67%、75.00%;当反应时间大于 20 min 时,COD<sub>Cr</sub> 去除率随时间的延长而趋于稳定,TC 去除率虽然有所下降但下降很少,整体趋势趋于稳定。Fenton 氧化法处理废水反应从反应时间可分为 2 个反应过程,一个是 Fe<sup>2+</sup> 的催化降解反应。一个是 Fe<sup>3+</sup> 的催化降解反应。·OH 和·O<sub>2</sub>H 都有降解有机物质的能力,但·O<sub>2</sub>H 的氧化能力远远小于·OH,且·O<sub>2</sub>H 的产生速率远远小于·OH 的产生速率,故在反应初期内可达到较好的处理效果<sup>[24]</sup>;随着反应时间的延长,去除 TC 的·OH 生成量会因为 Fenton 试剂的逐渐消耗而逐渐减少,使 TC 去除率最终趋于稳定<sup>[20]</sup>。可见,最佳反应时间为 20 min。

### 2.1.5 初始 TC 浓度的影响

试验以 100 mL 配制溶液计算,由 2.1.1、2.1.2、2.1.3、2.1.4 确定 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 2.0 mL/L、FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 投加量为 4.634 g/L、初始 pH 值为 3.0、反应时间为 20 min。设置初始 TC 质量浓度为 80、100、120 mg/L 这 3 个梯度,探究不同初始 TC 浓度对 TC 及 COD<sub>Cr</sub> 去除效果的影响,结果如图 8 所示。

结果表明,在一定浓度范围内,随初始 TC 浓度的增大,TC 及 COD<sub>Cr</sub> 去除率减小。当初始 TC 质量浓度从 80 mg/L 增大到 100 mg/L 时,TC 去除率从 95.01% 降到 91.67%,COD<sub>Cr</sub> 去除率从 85.71% 降到

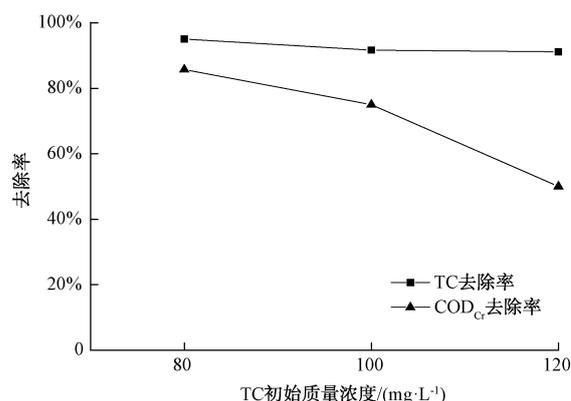


图 8 初始 TC 浓度对 TC 及 COD<sub>Cr</sub> 去除效果的影响

Fig. 8 Effect of Initial Concentration of TC on TC and COD<sub>Cr</sub> Removal

75.00%;当初始 TC 质量浓度继续增大到 120 mg/L 时,TC 去除率下降了 0.53%,COD<sub>Cr</sub> 去除率下降了 20.00%。因为在 Fenton 试剂产生·OH 的量一定的情况下,能氧化降解 TC 的量是一定的,但单位体积 TC 分子数量增大,与·OH 反应的 TC 分子增多,所以 TC 去除率虽有所下降但下降得不多。此外,由于在给定条件下·OH 生成速率恒定,达到相同的矿化度需要更长的处理时间,故 100 mg/L 时的 COD<sub>Cr</sub> 去除率比 80 mg/L 时的 COD<sub>Cr</sub> 去除率下降了 10.71%<sup>[25]</sup>。因此,当 TC 浓度逐渐增大时,TC 和 COD<sub>Cr</sub> 去除率会随浓度的增加而减小。可见,TC 溶液初始质量浓度为 100 mg/L 时,虽去除率不是最高的,但却是最合适的。

## 2.2 电絮凝法对水中 TC 的去除

### 2.2.1 电流强度的影响

试验选定铁和铝为电极,初始 TC 质量浓度为 100 mg/L,电极间距为 34 mm,电解反应时间为 30 min。设置电流强度为 0.05、0.10、0.15、0.20、0.30 A 这 5 个梯度,探究不同电流强度对 TC 及 COD<sub>Cr</sub> 去除效果的影响,结果如图 9 所示。

图 9 表明,当电流强度小于 0.20 A 时,铝和铁电极的 TC 和 COD<sub>Cr</sub> 去除率随着电流强度增大而增大;当电流强度为 0.20 A 时,铝电极的 TC、COD<sub>Cr</sub> 去除率分别为 97.14%、80.00%,铁电极的 TC、COD<sub>Cr</sub> 去除率分别为 88.57%、75.00%;当电流强度增大到 0.30 A 时,铝电极的 TC 去除率下降到 87.74%,铁电极的 TC 去除率不再变化,铝和铁电极的 COD<sub>Cr</sub> 去除率都保持不变。因此,铝电絮凝对 TC

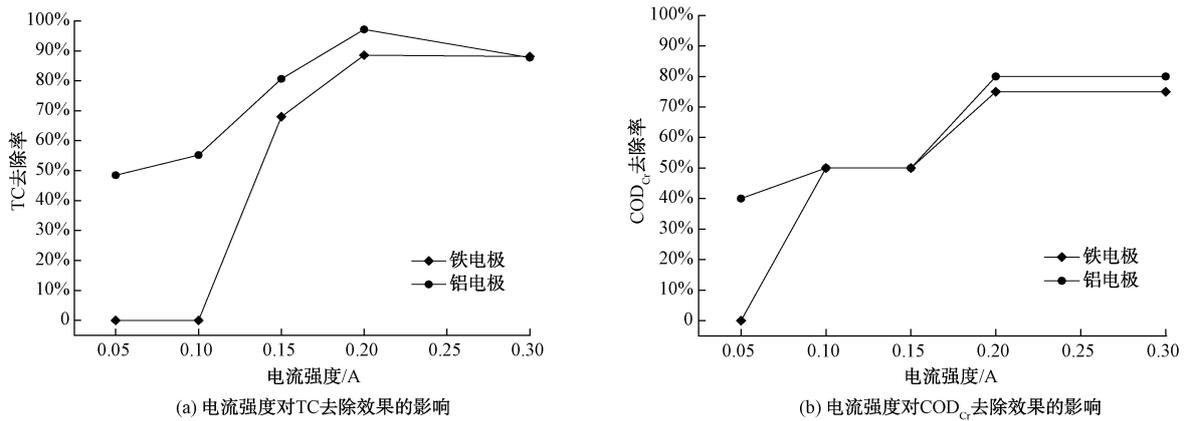


图9 电流强度对电絮凝反应体系的影响

Fig. 9 Effect of Current Intensity on EF Reaction System

的絮凝作用比铁电絮凝更好。因为随着电流强度的增加,金属氧化物量增加,电极板产生处理废水的絮凝剂增多,使胶体颗粒失稳,共同形成更多的沉淀,同时阳极氧化作用也随电流强度的增加而增强,最终促使TC及COD<sub>Cr</sub>的去除率上升<sup>[26-27]</sup>;单质铝的还原性比单质铁强,随着电流的增加,铝会先于铁生成金属离子,使金属离子量多于铁,金属铝离子和OH<sup>-</sup>之间的碰撞率高于金属铁离子,因此,铝电絮凝会优于铁电絮凝<sup>[28]</sup>。然而在电流强度增大的同时,可能会产生水氧化和金属氧化的竞争,从而降低TC及COD<sub>Cr</sub>去除效率,还会使电极板的钝化程度加重,带来一些损耗<sup>[29]</sup>。综上,确定最佳电流强度为0.20 A。

### 2.2.2 电极板距离的影响

试验选定铁和铝为电极,初始TC质量浓度为

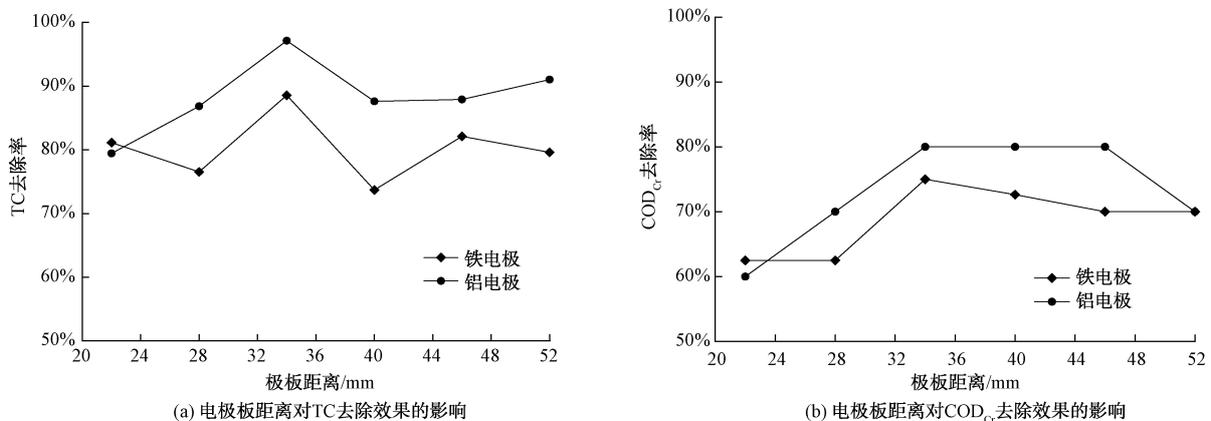


图10 电极板距离对电絮凝反应体系的影响

Fig. 10 Effect of Inter-Electrode Distance on EF Reaction System

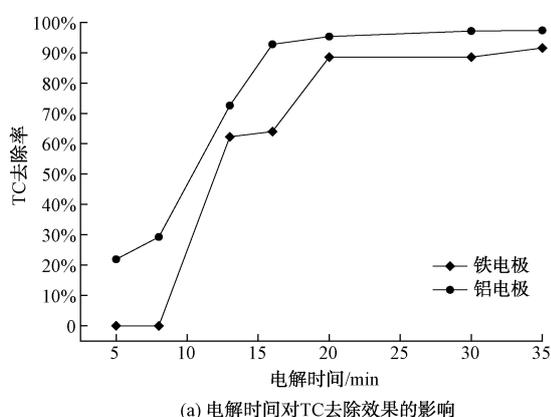
100 mg/L,根据2.2.1节确定电流强度为0.20 A,电解反应时间为30 min。设置电极间距为22、28、34、40、46、52 mm这6个梯度,探究不同电极板距离对TC及COD<sub>Cr</sub>去除效果的影响,结果如图10所示。

图10表明,在极板距离为22~52 mm时,铁和铝电极的TC和COD<sub>Cr</sub>去除率随着电极板间距增大而先增大后减小。当电极间距为34 mm时两电极的去除率均取得最大值,铁电极的TC、COD<sub>Cr</sub>去除率分别为88.57%、75.00%,铝电极的TC、COD<sub>Cr</sub>去除率97.14%、80.00%。这可能是由于此时电极板产生的大量氢氧化物絮体有充足的空间与废水中的TC接触反应,去除率较高。当电极板间距过小时,虽然此时板间电阻较小,耗能少且氢氧化物絮体大量生成,但过小的电极板间距会影响电解反应中电子和离子的扩散<sup>[30]</sup>;而随着电极板间距增加,电阻也增加,电解反应中电子和离子迁移的速度变慢,离

子和羟基聚合物之间的相互作用减少,使去除效果较差<sup>[27]</sup>。因此,最佳电极板距离确定为 34 mm。

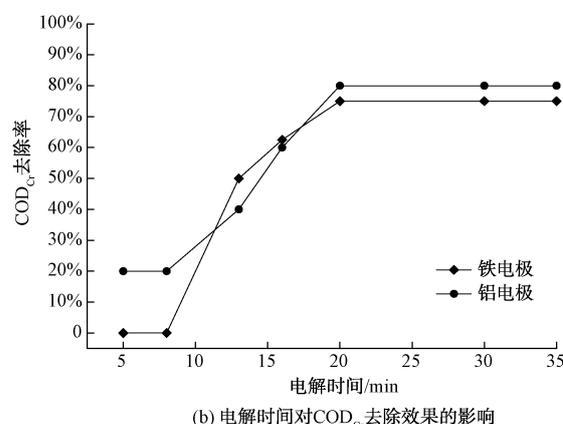
### 2.2.3 电解时间的影响

试验选定铁和铝为电极,初始 TC 质量浓度为



(a) 电解时间对 TC 去除效果的影响

100 mg/L, 根据 2.2.1、2.2.2 确定电流强度为 0.20 A、电极间距为 34 mm。设置电解反应时间为 5、8、13、16、20、30、35 min 这 7 个梯度,探究不同电解时间对 TC 及 COD<sub>Cr</sub> 去除效果的影响,结果如图 11 所示。



(b) 电解时间对 COD<sub>Cr</sub> 去除效果的影响

图 11 电解时间对电絮凝反应体系的影响

Fig. 11 Effect of Electrolysis Time on EF Reaction System

图 11 表明,铁和铝电极的 TC 和 COD<sub>Cr</sub> 去除率都随着电解时间的延长先增加后趋于稳定。当电解时间为 20 min 时,铁电极的 TC、COD<sub>Cr</sub> 去除率分别为 88.57%、75.00%,铝电极的 TC、COD<sub>Cr</sub> 去除率分别为 95.32%、80.00%。而当电解时间大于 20 min 时,铁和铝电极的 TC 去除率虽然在增大但增加的趋势减缓,COD<sub>Cr</sub> 去除率则变化不大。这是因为随着时间的增加,更多的絮凝剂被释放到水中<sup>[31]</sup>。根据法拉第方程可知,当电流强度一定时,电解反应过程中金属电极失去电子形成金属离子的质量与电解时间成正比,电解时间增加,电极释放出的金属离子数量随之增加,与·OH 形成更多的氢氧化物絮凝体,吸附更多的污染物颗粒,如式(4)<sup>[32]</sup>。

$$\Delta M = Mt / (nF) \quad (4)$$

其中: $\Delta M$ ——产生的离子质量,kg;

$M$ ——物质的摩尔质量,kg/mol;

$I$ ——反应电流,A;

$t$ ——反应时间,min;

$n$ ——化合物中正化合价总数的绝对值;

$F$ ——法拉第常数, $9.65 \times 10^4$  C/mol。

但随着时间的延长,溶液的 pH 不断增大,当 pH 值大于 5 时,铁电絮凝体系中的  $\alpha$ -FeOOH 会小部分转化成  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的·OH 少,不利于污染物的去除,当 pH 值大于 8.3 时,铝电絮凝体系中

会出现吸附作用较差的 Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>,从而不利于去除污染物。配制溶液初始 pH 值是  $5.4 \pm 0.2$ ,所以铝电絮凝的去除能力强于铁电絮凝<sup>[28,33]</sup>。此外电解时间太长,电极板的损耗程度加重且电能损耗大,会增加运行成本。因此,确定电解时间最佳为 20 min。

### 2.2.4 初始 TC 浓度的影响

试验选定铁和铝为电极,以 300 mL 配制溶液计算,根据 2.2.1、2.2.2、2.2.3 确定电流强度为 0.2 A、电极间距为 34 mm、电解时间为 20 min。设置初始 TC 质量浓度为 80、100、120 mg/L 这 3 个梯度,探究不同初始 TC 浓度对 TC 及 COD<sub>Cr</sub> 去除效果的影响,结果如图 12 所示。

图 12 表明,随着初始 TC 浓度增加,铁和铝电极的 TC 及 COD<sub>Cr</sub> 去除率随之减小。当初始 TC 质量浓度为 80 mg/L 时,铁和铝电极的 TC 及 COD<sub>Cr</sub> 去除率最大,铁、铝电极的 TC 去除率分别为 89.09%、95.44%,COD<sub>Cr</sub> 去除率分别为 79.81%、89.63%。当初始 TC 质量浓度增到 100 mg/L 时,铁、铝电极的 TC 去除率虽下降到 88.57%、95.32%,但变化并不大,其 COD<sub>Cr</sub> 去除率下降到 75.00%、80.00%。当初始 TC 质量浓度 100 mg/L 增到 120 mg/L 时,铁、铝电极的 TC 去除率下降到 50.27%、94.97%,比从 80 mg/L 增到 100 mg/L 时的 TC 去除率下降得多,COD<sub>Cr</sub> 去除率下降到 40.00%、

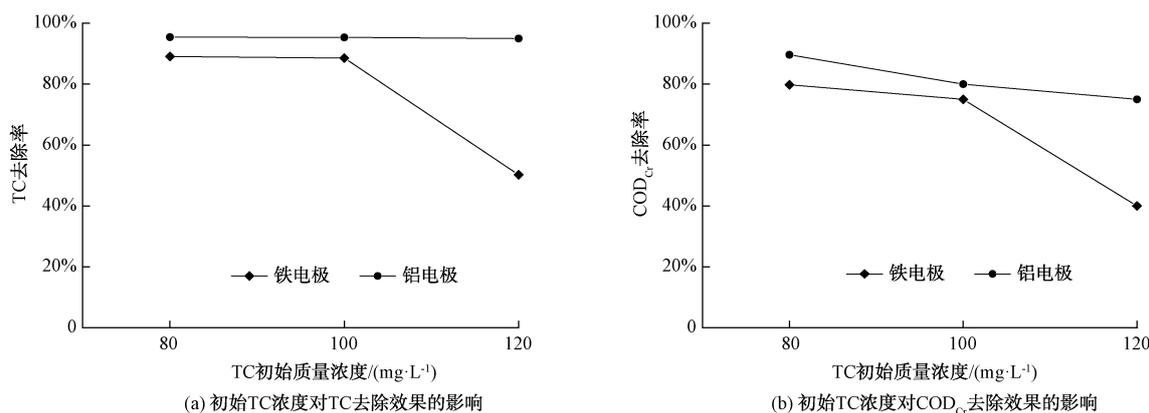


图 12 初始 TC 浓度对电絮凝反应体系的影响

Fig. 12 Effect of Initial Concentration of TC on EF Reaction System

75.00%。由此可知,与 2.1.5 试验比较,在一定浓度范围内,尽管 TC 和 COD<sub>Cr</sub> 去除率都是随浓度增大而减小,但铝电絮凝始终优于铁电絮凝且优于 Fenton 氧化法,这是因为在以 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为电解质时,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 会促进铝絮体的产生,并且铝絮体颗粒比铁絮体颗粒更小,因此,铝絮体的单位体积颗粒数愈多,总的比表面积就愈大,絮体的吸附能力也就愈强<sup>[33]</sup>。此外,在给定条件下,电絮凝体系产生的金属氢氧化物絮凝体是一定的,能处理的 TC 量也是一定的,因此,低浓度 TC 有较高的去除率,而在较高浓度的 TC 中,TC 分子的数量太高,形成的金属氢氧化物絮凝体不足以沉积,导致去除率反而降低<sup>[34]</sup>。

### 2.3 Fenton 氧化法与电絮凝法对水中 TC 的去 除比较

试验以 300 mL 配制溶液计算,分别采用电絮凝法和 Fenton 氧化法处理,其中电絮凝法分别选定铁和铝为电极,在电流强度为 0.2 A、平均电压  $U=135$  V、电极间距为 34 mm、电解时间为 20 min 下电絮凝降解 100 mg/L 的 TC 溶液,Fenton 氧化法以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 0.19 mL/L、FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 投加量为 0.4417 g/L、反应时间为 20 min 降解 100 mg/L 的 TC 溶液,探究不同体系对 TC 及 COD<sub>Cr</sub> 去除效果的影响。结果如图 13 所示。

图 13 表明,在相同能耗与成本下,铝电极的 TC、COD<sub>Cr</sub> 去除率分别为 97.75%、78.74%,铁电极的 TC、COD<sub>Cr</sub> 去除率比铝电极小,分别为 88.74%、67.83%,Fenton 氧化法的 TC、COD<sub>Cr</sub> 去除率分别为

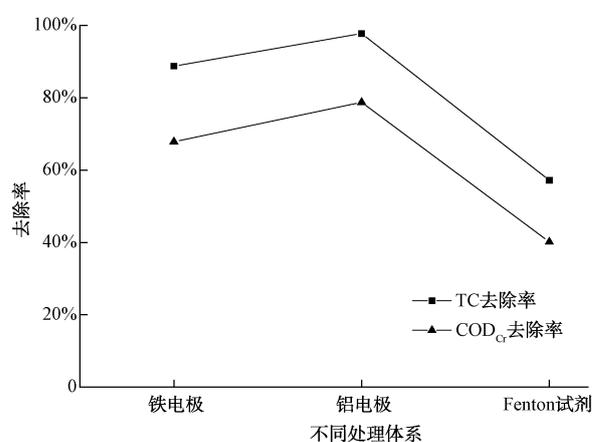


图 13 两种体系对 TC 及 COD<sub>Cr</sub> 去除效果的影响

Fig. 13 Effect of Two Systems on TC and COD<sub>Cr</sub> Removal

57.18%、40.14%。由此可知,在能耗或成本相同下铝电絮凝对 100 mg/L 的 TC 溶液的 TC 及 COD<sub>Cr</sub> 去除效果更好。并且从铝电絮凝对 TC 及 COD<sub>Cr</sub> 的高去除率可以推断出 TC 溶液经过电絮凝处理后可能被分解成分子小碎片,提高了废水的生物可降解性。根据相关文献,实际生产废水中生化法对 TC 有较高的去除效果(表 1),去除效果最高可达 97%,但能去除的初始 TC 浓度都很低,而本试验铝电絮凝法虽然处理的是 TC 溶液,但能去除初始 TC 浓度高于生物法的几十倍,且 TC 去除率高达 97.75%,故本试验处理 100 mg/L 的 TC 溶液时铝电絮凝法比生化法更优。

对铝电絮凝 20 min 后的 TC 溶液进行 GC-MS 检测(图 14),结果表明电絮凝之后的一部分 TC 产物为含有喹啉、多环等新官能团化合物,而不同新官

表 1 生产废水中 TC 的去除  
Tab. 1 Removal of TC in Production Wastewater

污水水源	初始浓度/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	处理过程	TC 去除效率	参考
养殖废水	2 500	半工业规模膜生物反应器 (MBR)	89%	Prado 等 <sup>[35]</sup>
养殖废水	41.6	缺氧/好氧	27%~97%	Chen 等 <sup>[36]</sup>
消化猪废水	/	浸没式膜生物反应器 (MBR)	94%	Liu 等 <sup>[37]</sup>
养殖废水	/	间歇曝气序批式反应器	87.9%	Zheng 等 <sup>[38]</sup>

能团化合物会有不同的毒性,故 TC 溶液电絮凝后 的毒性可能不会遵循下降趋势<sup>[39-40]</sup>。

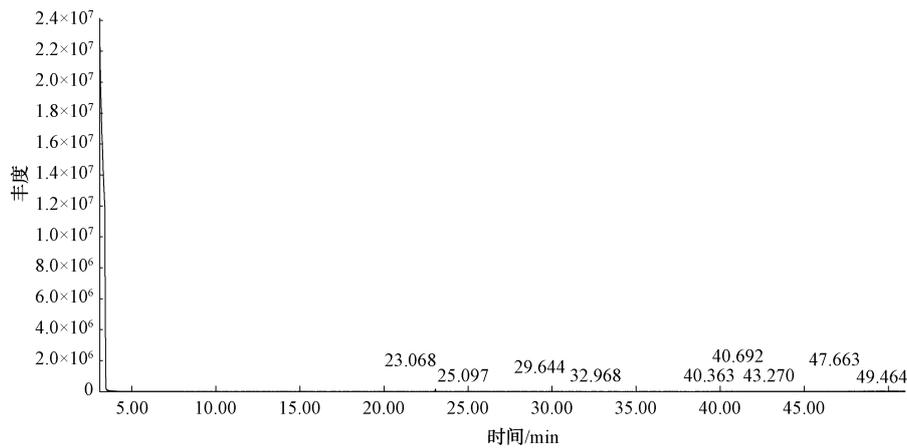


图 14 TC 溶液电解 20 min 后产物 GC-MS 谱图

Fig. 14 GC-MS Spectrum of Product after 20 min of Electrolysis of TC Solution

试验处理 300 mL 配制溶液,电絮凝体系所消耗电能为  $0.03 \text{ kW}\cdot\text{h/L}$ ,根据成都市平均电价为  $0.4913 \text{ 元}/(\text{kW}\cdot\text{h})$ ,电费价格为  $14.74 \text{ 元}/(\text{t 水})$ ,Fenton 氧化法中  $\text{H}_2\text{O}_2$  价格为  $0.024 \text{ 元}/\text{mL}$ , $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  价格为  $0.02304 \text{ 元}/\text{g}$ ,Fenton 氧化法处理成本为  $14.74 \text{ 元}/(\text{t 水})$ ,但不包括 pH 调节和回调的费用。

综上,铝电絮凝法只有在处理高浓度的 TC 溶液时才有使用的价值,在处理低浓度的 TC 溶液时采用生化法较为经济。

### 3 结论

(1)  $100 \text{ mg/L}$  的 TC 溶液分别在 Fenton 氧化法和 EF 降解最优条件下的处理效果:Fenton 氧化法对 TC、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率分别为  $91.67\%$ 、 $80.00\%$ ;铁电极的 TC、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率分别为  $88.57\%$ 、 $75.00\%$ ;铝电极的 TC、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率分别为  $95.32\%$ 、 $80.00\%$ 。铝电极处理 TC 的效率高于铁电极和 Fenton 氧化法。

(2) Fenton 氧化法处理  $100 \text{ mg/L}$  的 TC 溶液,

$\text{Fe}^{2+}$  催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成大量的  $\cdot\text{OH}$  氧化降解废水中的 TC,反应速率快,处理效果好,但处理后的溶液中含有  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ ,使废水色度大、矿化度高,且当处理溶液中的有机物质时,可能会有  $\text{H}_2\text{O}_2$  药品的浪费,这会增加一定的投资成本。而 EF 处理  $100 \text{ mg/L}$  的 TC 溶液,不用添加药剂,电解时极板会生成含有絮凝作用的物质,将溶液中的细小颗粒进行沉淀,且处理后的 TC 溶液色度小、矿化度低,此外 EF 具有设备简单、操作方便、占地面积小、容易实现自动化的优点。

### 参考文献

- [1] ZHANG Q Q, YING G G, PAN C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49 (11): 6772-6782.
- [2] MEDINA E, PIEPER D H. Tackling threats and future problems of multidrug-resistant bacteria [J]. Current Topics in Microbiology and Immunology, 2016, 398: 3-33. DOI: 10.1007/82\_2016\_492.

- [ 3 ] EVAN M, DEMAIN A L. The antibiotic resistance crisis, with a focus on the United States[J]. *Journal of Antibiotics*, 2017, 70(5): 520-526.
- [ 4 ] DAGHRIR R, DROGUI P. Tetracycline antibiotics in the environment: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2013, 11(3): 209-227.
- [ 5 ] 王佳丽, 张玉玲, 钱红, 等. 吸附法去除低温水体中的磺胺类抗生素[J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2016, 54(3): 663-669.
- [ 6 ] 王金荣, 王志高, 亓秀莹, 等. 膜分离技术深度处理抗生素废水的研究[J]. *水处理技术*, 2014, 40(3): 118-121.
- [ 7 ] ELMOLLA E, CHAUDHURI M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2-3): 666-672. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.013.
- [ 8 ] 胡晓东, 郑秋辉, 徐森. 间歇曝气法处理青霉素废水试验研究[J]. *环境科学与管理*, 2009, 34(3): 92-95, 135.
- [ 9 ] 王路光, 贾璇, 王靖飞. EGSB 工艺处理青霉素生产废水试验研究[J]. *水处理技术*, 2009, 35(2): 92-96.
- [ 10 ] 李玉冰, 张凡建, 蔡泽川, 等. 臭氧净化技术治理猪场废水中兽用抗生素残留的研究[J]. *黑龙江畜牧兽医*, 2017(7): 184-187.
- [ 11 ] 张权, 国洁, 薛晓, 等. 湿式氧化技术处理高浓度有机废水的研究进展[J]. *煤炭与化工*, 2018, 41(5): 139-143.
- [ 12 ] AI C L, ZHOU D D, WANG Q, et al. Optimization of operating parameters for photocatalytic degradation of tetracycline using  $\text{In}_2\text{S}_3$  under natural solar radiation[J]. *Solar Energy*, 2015, 113: 34-42. DOI: 10.1016/j.solener.2014.12.022.
- [ 13 ] 符荷花, 陈猛, 熊小京. Fenton 氧化法对磺胺类抗生素的降解动力学[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(3): 972-976.
- [ 14 ] 李道荣, 牛振华, 包瑞格, 等. Fenton 试剂氧化降解水中的盐酸四环素[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(4): 2227-2232.
- [ 15 ] 高雪, 吕建波, 苏润西, 等. 电絮凝法去除水中四环素的效能及机理[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(4): 826-834.
- [ 16 ] YOON J, LEE Y, KIM S. Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment[J]. *Water Science and Technology*, 2001, 44(5): 15-21.
- [ 17 ] MIL A A, GOKCE T, TUGBA O H. Optimization of the photo-Fenton-like process for real and synthetic azo dye production wastewater treatment using response surface methodology[J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2009, 8(5): 628-638.
- [ 18 ] 王芳, 胡凯泉, 刘富安, 等. Fenton 试剂对油脂废水深度处理的试验[J]. *净水技术*, 2015, 34(4): 47-50.
- [ 19 ] MOREIRAA F C, BOAVENTURAA R A R, BRILLASB E, et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 217-261. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.08.037.
- [ 20 ] 王利平, 蔡华, 陈毅忠, 等. Fenton 试剂深度处理印染废水的研究[J]. *中国给水排水*, 2010, 26(7): 90-92.
- [ 21 ] HASSAN M, OLVERA-VARGAS H, ZHU X P, et al. Microbial electro-Fenton: An emerging and energy-efficient platform for environmental remediation[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 424: 220-244. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.03.112.
- [ 22 ] 鲁璐, 刘汉湖. Fenton 试剂预处理实际印染废水的实验研究[J]. *环境科学与管理*, 2008(3): 89-92.
- [ 23 ] 李军, 王磊, 彭锋, 等. Fenton 氧化/混凝法后续处理垃圾渗滤液研究[J]. *中国给水排水*, 2008, 24(3): 64-67.
- [ 24 ] 田江南. 非均相电芬顿法处理制药废水的研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2017.
- [ 25 ] BOUAFIA-CHERGUI S, OTURAN N, KHALAF H, et al. Parametric study on the effect of the ratios  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$  and  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{substrate}]$  on the photo-Fenton degradation of cationic azo dye Basic Blue 41[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2010, 45: 622-629. DOI: 10.1080/10934521003595746.
- [ 26 ] ZHAO S, HUANG G, CHENG G, et al. Hardness, COD and turbidity removals from produced water by electrocoagulation pretreatment prior to reverse osmosis membranes[J]. *Desalination*, 2014, 344: 454-462. DOI: 10.1016/j.desal.2014.04.014.
- [ 27 ] ASWATHY P, GANDHIMATHI R, RAMESH S T, et al. Removal of organics from bilge water by batch electrocoagulation process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 159: 108-115. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.01.001.
- [ 28 ] HOLT P K, BARTON G W, WARK M, et al. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2002(2): 233-248.
- [ 29 ] JIMENEZ C, SAEZ C, MARTINEZ F, et al. Electrochemical dosing of iron and aluminum in continuous processes: A key step to explain electro-coagulation processes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 98: 102-108. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.07.005.
- [ 30 ] 李庭刚, 陈坚, 张国平. 电化学氧化法处理高浓度垃圾渗滤液的研究[J]. *上海环境科学*, 2003, 22(12): 892-897.
- [ 31 ] ELHAM N, AILIN A, MIKA S. Removal of pharmaceutical from water with an electrocoagulation process: Effect of various parameters and studies of isotherm and kinetic[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 188: 266-281. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.07.031.
- [ 32 ] MOHAMED S M, JOSEPH Y F, TAHA E F. Enhanced removal of methylene blue by electrocoagulation using iron electrodes[J]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2013, 22(1): 211-216.

(下转第 159 页)

整,实现脱水、干化、焚烧全过程 DCS 控制,最终实现全过程可视化、可控化、数字化、服务化、污水污泥智能化水务系统<sup>[7]</sup>。

## 6 结 论

1)污泥浓度计的标定需要采用快速水分仪进行现场取泥并多次标定,误差缩小在-5%~5%。

2)精确控制系统投加后,精准控制出泥含水率达标,每年可以节约大量的药剂费用,大大降低了系统运行成本,保证脱水、干化和焚烧全系统稳定高效运行。

3)精确控制系统的应用解决了以往脱水系统与干化焚烧系统信息孤岛问题,实时监控污泥浓度变化,进一步完善了智慧水务运行管理平台的设计,促进信息共享和畅通,实现全过程可视化、可控化、数字化、服务化,污水污泥智能化水务系统具有重要

的应用价值。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] 谢善斌. 智慧水务信息化系统建设与实践[J]. 给水排水, 2018, 54(4): 134-140.
- [ 2 ] 张凯旋. 浅析大数据平台在水务行业中的应用[J]. 净水技术, 2018, 37(s1): 267-270.
- [ 3 ] 赵林辉, 林莉峰, 朱运涛. 大型污泥焚烧项目的污泥脱水运行优化研究[J]. 中国给水排水, 2021, 37(12): 145-150.
- [ 4 ] HAECK M, 方闻, 程立. 基于在线污泥浓度计的污泥浓缩脱水运行优化[J]. 中国给水排水, 2010, 26(20): 146-148.
- [ 5 ] 胡维杰, 邱凤翔, 卢骏营. 上海市白龙港污泥干化焚烧工程工艺设计与思考[J]. 中国给水排水, 2019, 35(4): 54-58.
- [ 6 ] 王震寰, 赵海山, 胥国平, 等. 在线 MLSS 分析仪现场校准方法[J]. 上海计量测试, 2013, 40(3): 45-46, 48.
- [ 7 ] 时珍宝. 浅析上海市智慧排水信息化系统规划与建设[J]. 净水技术, 2020, 39(s1): 235-238.
- (上接第 99 页)
- [ 33 ] 王仲如. 电絮凝过程中金属氢氧化物絮体的产生机理研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2018.
- [ 34 ] MEHDI Y, SAEID A, MAJID A, et al. Optimization of electrocoagulation process for efficient removal of ciprofloxacin antibiotic using iron electrode; kinetic and isotherm studies of adsorption[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 225: 544-553. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.11.093.
- [ 35 ] PRADO N, OCHOA J, AMRANE A, et al. Biodegradation by activated sludge and toxicity of tetracycline into a semi-industrial membrane bioreactor[J]. Bioresource Technology, 2009(15): 3769-3774.
- [ 36 ] CHEN Y, ZHANG H, LUO Y, et al. Occurrence and dissipation of veterinary antibiotics in two typical swine wastewater treatment systems in east China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012(4): 2205-2217.
- [ 37 ] LIU R, CHEN L J, SONG X Y, et al. Treatment of digested piggery wastewater with a membrane bioreactor [J]. Environmental Engineering and Management Journal, 2016, 15(10): 2181-2188.
- [ 38 ] ZHENG W, ZHANG Z Y, LIU R, et al. Removal of veterinary antibiotics from anaerobically digested swine wastewater using an intermittently aerated sequencing batch reactor[J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 65: 8-17. DOI: 10.1016/j.jes.2017.04.011.
- [ 39 ] WU J, ZHANG H, OTURAN N, et al. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>) anode[J]. Chemosphere, 2012, 87(6): 614-620.
- [ 40 ] ZHU X D, WANG Y J, SUN R J, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO<sub>2</sub> [J]. Chemosphere, 2013, 92(8): 925-932.