

电絮凝法去除水中微量叔丁醇的研究

刘宗,唐佳伟,张春晖*,王文倩,周伟龙,林 烨,刘翔宇,陈 向,李可蝶 (中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083)

摘要: 采用电絮凝法对水中微量的叔丁醇(TBA)进行去除,分别考察了电极材料、极板间距、电流密度、溶液初始 pH 值对叔丁醇去除效果的影响.结果表明,以铝为阳极、不锈钢为阴极,极板间距为 1.4cm,电流密度为 20mA/cm²,溶液初始 pH 值为 8 时,电解 120min 后叔丁醇的去除率为 80.4%,此时铝阳极实际损耗量(1.93kg/m³)大于理论损耗量(1.61kg/m³).同时,叔丁醇的去除过程可用准一级反应动力学方程进行预测.絮体特性分析表明,在电絮凝去除叔丁醇的过程中除 AlO(OH)、Al(OH)₃ 絮体吸附、絮凝作用外还存在阳极氧化过程,使得叔丁醇被氧化为醛、酮等小分子物质.

关键词: 电絮凝; 叔丁醇; 铝阳极

中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2021)01-0122-09

Removal of trace tert-butyl alcohol (TBA) in aqueous solution by electrocoagulation. LIU Zong, TANG Jia-wei, ZHANG Chun-hui*, WANG Wen-qian, ZHOU Wei-long, LIN Ye, LIU Xiang-yu, CHEN Xiang, LI Ke-di (School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China). *China Environmental Science*, 2021,41(1): 122~130

Abstract: This work investigated removal of trace tert-butyl alcohol (TBA) from aqueous solution by using electrocoagulation technology. Effects of electrode materials, electrode distance, current density and initial pH values of solution on the removal of TBA were studied, respectively. The results showed that after 120minutes, the removal efficiency of TBA could reach 80.4% when aluminum was used as the anode, stainless steel was used as the cathode, the electrode distance was 1.4cm, the current density was 20mA/cm², and the initial pH value of the solution was 8. Meanwhile, the actual loss of aluminum anode (1.93kg/m³) was more than the theoretical loss (1.61kg/m³). Besides, the removal process of TBA by electrocoagulation could also be predicted by a pseudo-first-order kinetics equation. The analysis of floc characteristics showed that in addition to adsorption and flocculation effects of AlO(OH) and Al(OH)₃ floc, there was also an anodic oxidation process in the process of removing TBA by electroflocculation, which resulted in oxidation of TBA to aldehydes, ketones and other small molecular substances.

Key words: electrocoagulation; tert-butyl alcohol; aluminium anode

叔丁醇(TBA)是一种重要的化工原料,易溶于醇、醚、酯等多种有机溶剂,可与甲基叔丁基醚(MTBE)结合使用,作为汽油添加剂来增强汽油的辛烷值和燃烧效率^[1-3].此外,叔丁醇也是甲基叔丁基醚和乙基叔丁基醚(ETBE)降解过程中的稳定中间体^[4-6].随着汽油等燃料泄漏事件的频繁发生,叔丁醇已成为地表水和地下水中常见的微量污染物之一^[7-8].据报道,2017 年对巴拉圭 90 个地下水井进行检测,叔丁醇的检出率为 21%,浓度均低于 1.0mg/L^[9].在美国某加油站附近地下水中也检测到叔丁醇的存在,浓度多在 2.0mg/L 以下^[10].我国目前尚未有系统的叔丁醇水污染监测报告,但 2013 年对北京市 21 个加油站附近的地下水进行检测,MTBE 检出率高达 90.5%,由于叔丁醇可在 MTBE 降解过程中积累并难以被微生物降解,因此在这些区域的地下水中也可能存在叔丁醇污染^[11].此外,2019 年天津市河西

区的地下水中也检测到叔丁醇的存在^[12].尽管叔丁醇在水环境中往往以低浓度水平存在,但由于叔丁醇具有极高的水溶性和较低的亨利常数,相比其他丁醇异构体性质更加稳定,反应活性更低,若长期存在水环境中,可对人体和动物产生一定危害^[7,13-14].叔丁醇对人体和动物具有致癌作用,一旦进入体内,不易代谢去除^[15-16].美国加利福尼亚州更是将饮用水中的叔丁醇最高浓度水平设定为 12μg/L,以防止其对人体的潜在危害^[17].因此,如何有效去除水中微量的叔丁醇对于水质安全具有重要意义.

目前,关于水中叔丁醇的去除方法主要有吸附法、微生物降解法和高级氧化法等.由于叔丁醇极高

收稿日期: 2020-06-01

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07402001); 中央高校基本科研业务经费(No.2011QH01)

* 责任作者, 教授, truanjung@163.com

的水溶性,常规吸附材料对其具有较小的吸附常数,去除效果并不理想^[18]。胡娟^[19]采用煤质活性炭对 1.6mg/L 的叔丁醇溶液进行处理,其去除率仅为 12.5%。Zhuang 等^[20]研究发现序批式活性污泥法(SBR)可有效去除水中的叔丁醇,但由于叔丁醇的稳定性较强,需经过较长时间的微生物驯化,才能获得稳定的菌落结构。Reinauer 等^[21]成功分离出可降解叔丁醇的菌种 *Hydrogenophaga carboriunda sp. nov.*, 该菌种对于水中 2mmol/L 的叔丁醇 68h 后降解率高达 97%,但其培养条件较为严苛,温度主要控制在 4℃。Seddigi 等^[17]采用光催化法对 100mg/L 的叔丁醇溶液进行处理,光催化 5h 后叔丁醇几乎被完全去除。但叔丁醇是常见的自由基清除剂,在高级氧化法去除过程中易与·OH 等自由基反应生成惰性中间体,使得反应时间较长且很难被完全矿化降解^[22-23]。

电絮凝法在处理高稳定性、难降解类污染物方面具有高去除率、无二次污染、操作简便等独特优势^[24-25]。Kim 等^[26]采用电絮凝法对水溶液中的持久性有机污染物全氟辛酸(PFOA)进行去除,其 PFOA 的去除率可达 100%。Chou 等^[27]采用电絮凝法去除难降解的高水溶性聚合物—聚乙烯醇(PVA),电解 120min 后 PVA 去除率达到 77.1%。目前采用电絮凝法去除水中极高水溶性和极强稳定性的叔丁醇还未见报道。对此,本研究选用电絮凝法进行水中微量叔丁醇的去除,分别考察电极材料、极板间距、电流密度、溶液初始 pH 值对叔丁醇去除效果的影响,同时进行阳极板损耗及电絮凝絮体特性分析,并对叔丁醇的去除机理进行探讨,以期水中叔丁醇的去除提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

药品与材料:叔丁醇($C_4H_{10}O$, >99%)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、硝酸钠($NaNO_3$)均为分析纯,由北京化工厂提供;二氯甲烷(CH_2Cl_2)为色谱纯,由百灵威科技公司提供。铝(纯度为 99.9%)极板、铁(纯度为 99.9%)极板、钛(纯度为 99.9%)极板和不锈钢(304 型)极板均由欧帝富材料加工厂提供,尺寸均为 10cm×7cm×3mm。

仪器:S20K 型 pH 计,梅特勒-托利多仪器公司;DH-1716-7A 直流稳压电源,北京大华无线电仪器厂;SF-TGL-21A 超速离心机,上海菲恰尔分析仪

器公司;LDO101 型溶解氧测定仪,哈希水质分析仪器(上海)有限公司。

1.2 装置与方法

如图 1 所示,实验采用容积为 500mL 的有机玻璃电解槽作为反应器,水样量为 400mL。反应器内共设置两块极板,极板间距可通过反应器底部的凹槽移动调控。采用直流稳压电源,输出电压为 0~30V,输出电流为 0~5A,确定实验所需电流后采用恒流模式进行实验。

在电絮凝反应开始前,将阴阳极板分别用 260、240 及 80 目砂纸打磨光滑,随后经去离子水、无水乙醇、0.1mol/L 盐酸及去离子水各超声清洗 20min 后,干燥备用。

电絮凝实验采取静态实验,以 500.0μg/L 的叔丁醇溶液为处理对象,其溶解氧浓度为 4.28mg/L,电解质采用 0.0625mol/L 的 $NaNO_3$ 溶液,以保证该叔丁醇溶液具有较低的溶液内阻,其电导率为 4.02ms/cm,保持电解时间为 120min,分别考察电极材料、极板间距、电流密度、溶液初始 pH 值对叔丁醇去除效果的影响。实验中定时接取水样,经过滤、离心后进行叔丁醇残留浓度的检测。

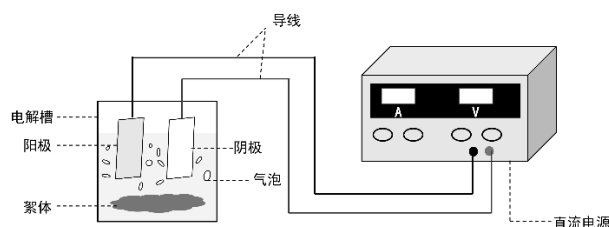


图 1 电絮凝实验装置

Fig.1 Experimental set-up for electrocoagulation

1.3 分析方法

叔丁醇浓度由气相色谱法测定:取 10mL 水样,经二氯甲烷萃取两次后,采用岛津公司提供的 GC-2010Plus 型气相色谱仪进行测定。选用 Rtx-Wax 色谱柱,升温程序为初始温度 30℃,保持 5min,5℃/min 升至 100℃保持 10min,汽化温度 180℃,载气流速为 15mL/min。该测定方法下叔丁醇的保留时间为 3.836min,检出限为 2.6μg/L。

Al 板的损耗选用式(1)进行计算:

$$W = \frac{ItM}{ZF} \quad (1)$$

式中: W 为 Al 板损耗的质量, g; I 为电流, A; t 为电絮凝时间, s; M 为铝的相对摩尔质量; Z 为电荷数, 式中取 3; F 为法拉第常数, 取 96485C/mol.

Tafel 测试: 采用电化学工作站(AUT83269 型, 瑞士万通中国)进行电化学测试, 以铝为工作电极, 铂网为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 测试面积为 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$, 测试溶液为含有 $500.0\mu\text{g/L}$ 的叔丁醇溶液(电解质为 0.0625mol/L 的 NaNO_3), $\text{pH}=6$.

铝极板表面微观形貌采用电子显微镜(Gemini400 型, FEI 公司)进行观察, 其中电子束加速电压设置为 20kV , 工作距离设置为 9.2mm ; 絮体 XRD 分析采用 X 射线衍射仪(D7advance 型, 德国 Bruker 公司)进行测定, 2θ 范围为 $5.0^\circ \sim 90.0^\circ$, 扫描速度为 $15^\circ/\text{min}$; 絮体红外光谱分析采用傅里叶红外光谱仪(Spectrum400 型, 美国 PE 公司)进行测定; 絮体所带电荷量采用胶体电荷分析仪(PCD-03 型, 美国 Micrometrix 公司)进行测定, 标准阳离子物质选用为 0.001mmol/L 的聚二乙烯丙基二甲基氯化铵; 絮体粒径采用激光粒度分布仪(BT-9301H 型, 百特仪器公司)来测定.

2 结果与讨论

2.1 电絮凝法去除叔丁醇过程优化

2.1.1 极板材料对叔丁醇去除效果的影响 在 $500.0\mu\text{g/L}$ 的叔丁醇溶液中(电解质为 0.0625mol/L NaNO_3), 溶液初始 pH 值为 6, 极板间距为 2.8cm , 电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$, 电解 120min , 不同阴阳极材料组合下叔丁醇的去除效果如图 2 所示.

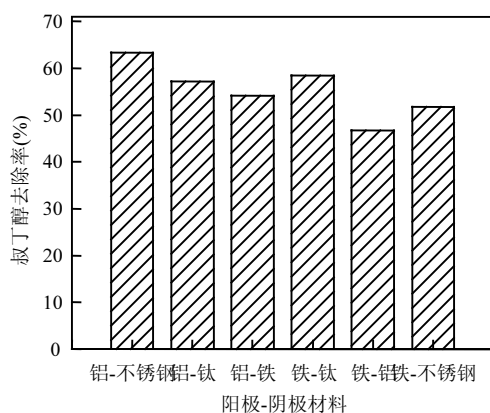


图 2 电极材料对叔丁醇去除效果的影响

Fig.2 Effect of electrode materials on the removal of TBA

从图 2 可以看出, 当铝为阳极、不锈钢为阴极时,

电絮凝对叔丁醇的去除效果最好, 此时叔丁醇的去除率为 63.3% . 而当铁为阳极、铝为阴极时, 电絮凝对叔丁醇的去除率仅为 46.8% . 当采用铝作阳极时, 铝阳极在电流作用下直接生成 Al^{3+} , 并经水解聚合等作用形成 $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ 絮体, 叔丁醇可通过絮体的吸附、絮凝作用进行去除; 而采用铁阳极时, 阳极首先溶出 Fe^{2+} , 进而在溶液中溶解氧的作用下形成 Fe^{3+} , 最后经一系列水解、聚合等反应形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体, 使得叔丁醇的去除速率较慢^[28]. 此外, 经铁阳极处理后, 溶液呈微黄色, 使得溶液的颜色增加. 因此选用铝为电絮凝阳极, 更有利于叔丁醇的去除. 当铝为阳极时, 阴极选用不锈钢、钛极板, 其气泡生成量明显多于铁阴极, 这些气泡可以引起溶液的自然对流, 有利于絮体与叔丁醇充分接触. 而采用不锈钢为阴极时, 其叔丁醇去除率要高于钛阴极, 这可能是由于选用钛为阴极时, 在反应初期析氢反应过于剧烈, 使得聚集的絮体遭到破坏. 综合考虑, 选用铝为阳极、不锈钢为阴极进行后续实验.

2.1.2 极板间距对叔丁醇去除效果的影响 以铝为阳极、不锈钢为阴极, 在 $500.0\mu\text{g/L}$ 的叔丁醇溶液中(电解质为 0.0625mol/L NaNO_3), 溶液初始 pH 值为 6, 电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$, 电解 120min , 不同极板间距 (0.7 、 1.4 、 2.8cm) 下叔丁醇的去除率及准一级反应动力学拟合曲线如图 3 所示.

如图 3 所示, 三组极板间距下 R^2 均在 0.95 以上, 表明叔丁醇的去除过程符合准一级反应动力学特征. 当极板间距为 1.4cm 时, 电絮凝对叔丁醇的去除效果要优于另外两组间距, 此时叔丁醇的去除率为 75.8% , 反应速率常数为 $1.32 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$. 当极板间距为 0.7cm 时, 使得溶液在反应体系中的流动性变差, 较多的气泡吸附在阴阳极表面而未析出水面, 影响了 Al^{3+} 的溶出, 从而导致叔丁醇的去除速率降低. 当极板间距为 2.8cm 时, 反应速率常数仅为 $0.90 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$, 这是因为极板间距的增大, 使得极板间溶液电阻变大、电荷传导作用减弱导致电解速度变慢, 叔丁醇与絮体之间的相互作用减弱. 此外极板间距大小也对阳极钝化程度和反应体系的能耗产生一定影响^[29]. 若极板间距过小, 则易引起短路和阳极严重钝化, 若极板间距过大, 则会导致相同电压下, 电流显著降低, 对此对铝电极进行了不同极板间距下的 Tafel 测试, 其结果如图 4 所示.

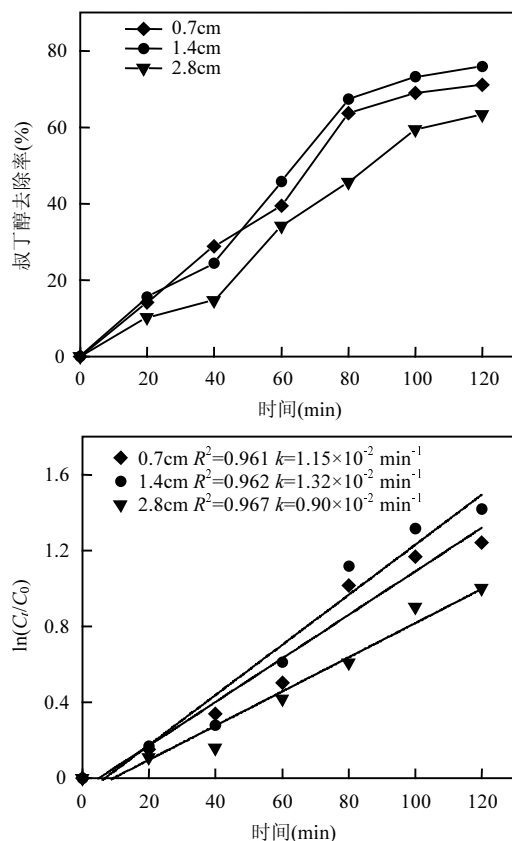


图3 极板间距对叔丁醇去除效果的影响

Fig.3 Effect of electrode distance on the removal of TBA

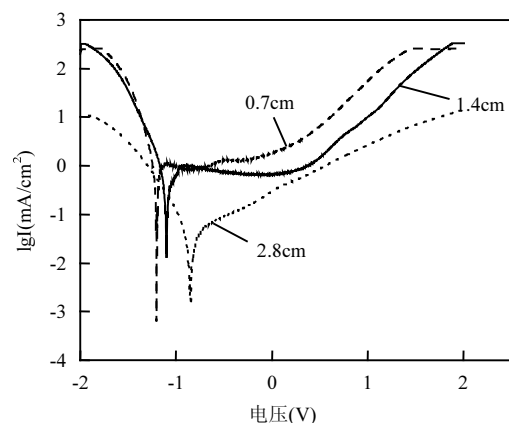


图4 不同极板间距下铝电极的 Tafel 曲线

Fig.4 Tafel curves of aluminum electrode under different electrode distance

如图4所示,从铝电极 Tafel 曲线的阳极分支来看,在相同电压下,电流密度随着极板间距的增大而降低,这表明在以铝为阳极的电化学反应中,增大极板间距,可以引起极板间溶液电阻增大,造成能耗增加。在极板间距为 0.7cm 时,当电压从-1.2030V(vs Ag/AgCl)正移至-0.9086V(vs Ag/AgCl)时,电流密度不断增大,而当电压继续从-0.9086V(vs Ag/AgCl)正

移至-0.8207V(vs Ag/AgCl)时,电流密度反而不断降低,这说明在该区间铝阳极发生钝化现象,在其电极表面形成一层电阻较大的钝化膜,从而使得电流密度不断降低。然而当极板间距增大至 1.4cm 时,上述钝化区间右移,此时需要更大的电压才可发生钝化现象,而当极板间距为 2.8cm 时,则未发现明显的钝化区间,这表明极板间距越小,阳极越容易发生钝化现象。因此,综合考虑,本实验选取极板间距为 1.4cm 进行后续实验。

2.1.3 电流密度对叔丁醇去除效果的影响 以铝为阳极、不锈钢为阴极,在 500.0 $\mu\text{g/L}$ 的叔丁醇溶液中(电解质为 0.0625mol/L NaNO_3),溶液初始 pH 值为 6,极板间距为 1.4cm,电解 120min,不同电流密度 (5~25mA/cm²)下叔丁醇的去除率及准一级反应动力学拟合曲线如图5所示。

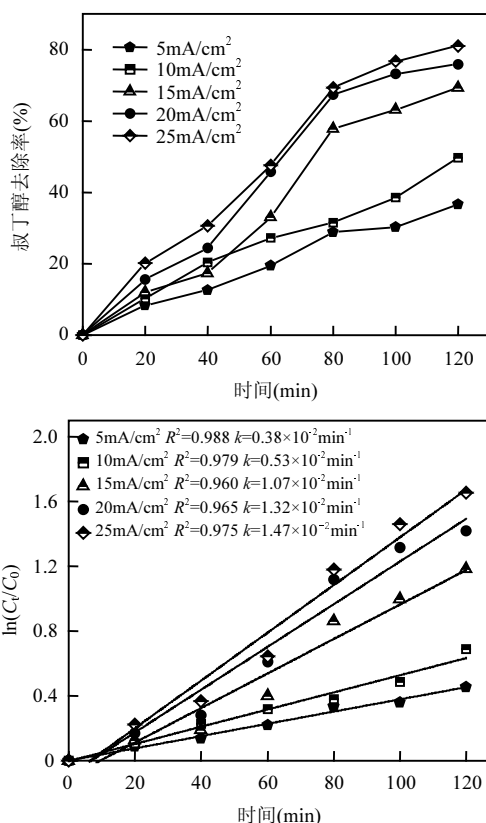


图5 电流密度对叔丁醇去除效果的影响

Fig.5 Effect of current density on the removal of TBA

从图5可以看出,随着电流密度的提升(电压为 1.93~5.83V),反应速率常数及叔丁醇去除率均随之升高。当电流密度从 5mA/cm² 上升到 20mA/cm² 时,反应速率常数从 $0.38 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 增大到 $1.32 \times$

10^{-2}min^{-1} .根据法拉第电解定律,电流密度越大阳极所溶解的 Al^{3+} 量也越多,水解所形成的铝多核羟基化合物的量也随之增加,从而加快了铝羟基化合物吸附、网捕叔丁醇形成絮体的速率,提高了叔丁醇的去除率^[30].当电流密度从 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 上升到 $25\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,反应速率常数增加并不明显,仅从 $1.32\times 10^{-2}\text{min}^{-1}$ 增大到 $1.47\times 10^{-2}\text{min}^{-1}$,这是因为当电流密度进一步增加时, $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ 絮体的生成量虽进一步增加,但由于溶液中叔丁醇的浓度不变,过量的絮体,只起到絮凝沉淀作用.此外,电流密度的升高也会导致极板损耗和能耗的提升.当电流密度为 $25\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,絮体较为细小,自然沉降作用下完全沉淀所需时间过长.综合考虑,电流密度选取 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 为宜.

2.1.4 初始 pH 值对叔丁醇去除效果的影响 pH 值影响着阳极 Al^{3+} 的溶出及其形态转变,pH 值过低则不利于铝羟基化合物的形成,pH 值过高则会使得絮体中的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 转变为可溶态的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ^[31].相关研究表明铝阳极电絮凝法的适宜 pH 值条件主要在弱酸性、中性及弱碱性环境下^[32],对此探究了弱酸性、中性、弱碱性即 pH=4,6,8 条件下电絮凝法对叔丁醇的处理效果.以铝为阳极、不锈钢为阴极,在 $500.0\mu\text{g}/\text{L}$ 的叔丁醇溶液中(电解质为 $0.0625\text{mol}/\text{L}$ NaNO_3),极板间距为 1.4cm ,电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$,电解 120min ,不同初始 pH 值条件(pH=4,6,8)下叔丁醇的去除率及准一级反应动力学拟合曲线如图 6 所示.

从图 6 中可以看出,随着溶液初始 pH 值的提高,反应速率常数和叔丁醇的去除率也随之增加.在溶液初始 pH 值为 4 时,叔丁醇的去除效果较差,反应速率常数仅为 $0.94\times 10^{-2}\text{min}^{-1}$.这是因为在酸性条件下, OH^- 的产生受到抑制,阳极所溶出的铝主要以 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 等可溶性单体状态存在,该形态下所形成的絮体比表面积较小,难以吸附、絮凝叔丁醇^[33].在中性及弱碱性环境下,阳极所溶出的铝主要以 $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ 、 $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ 、 $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ 、 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ 等多核羟基化合物的形式存在,并经过一系列复杂反应最终变为无定型 $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ 絮体,其具有巨大的比表面积和丰富的羟基,可以有效吸附、网捕叔丁醇^[32-34].当溶液 pH=8 时,溶液中含有大量的 OH^- ,可以促进 $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ 的生成,使得单位时间内叔丁醇的去除速率加快,此时叔丁醇的去除率为 80.4% ,反应速率常数为 $1.46\times 10^{-2}\text{min}^{-1}$.

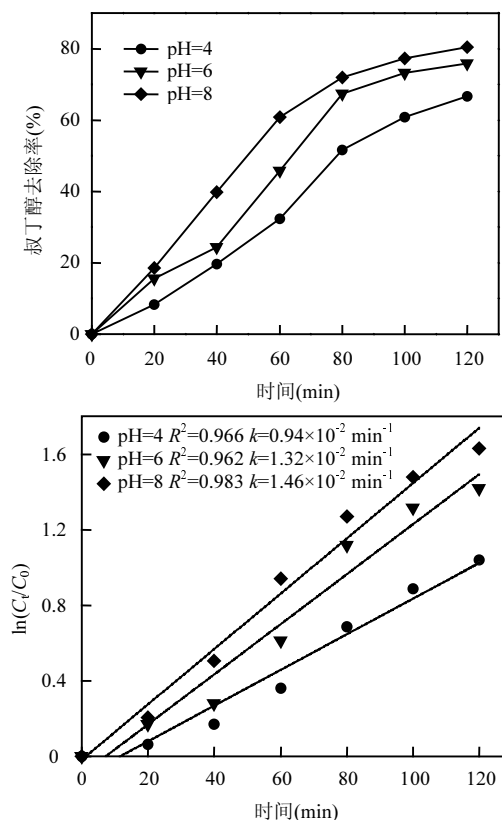


图 6 初始 pH 值对叔丁醇去除效果的影响

Fig.6 Effect of pH values on the removal of TBA

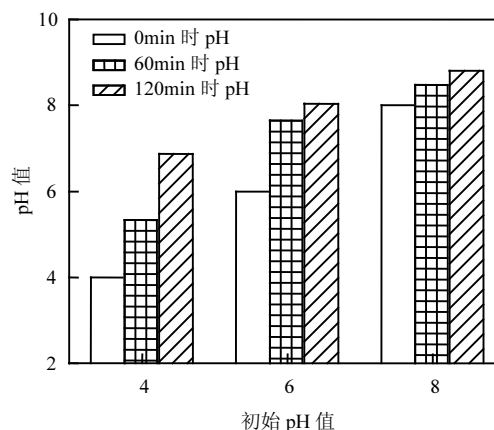


图 7 电絮凝出水 pH 值变化

Fig.7 The pH value of the TBA solution changed after electroflocculation

在电絮凝过程中的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮体的形成以及析氧反应,均会消耗溶液中的 OH^- ,使得溶液 pH 值降低,而析氢反应可产生 OH^- ,使得溶液 pH 值上升,这就使得电絮凝反应具有一定的 pH 缓冲能力.如图 7 所示,当初始 pH 值为 4、6、8 时,经电絮凝处理后其出水 pH 值上升至 6~9(6.87、8.03、8.81)范围内,这表明在电絮凝过程中 OH^- 的生成过程对溶液 pH 值的升高

起主导作用.由析氢及析氧反应所产生的 H_2 和 O_2 可以引起溶液的自然对流,使得絮体与叔丁醇充分接触.而在初始 pH 值为 8 条件下,其溶液 pH 值变化不大,仅增加 0.81,这表明铝电絮凝在弱碱性环境下对于 pH 值的缓冲能力更强.其他研究表明,铝阳极在处理含氟地下水、重金属清淤尾水、餐饮废水等电絮凝过程也存在上述现象^[35-36].

在最佳参数条件(铝为阳极、不锈钢为阴极,极板间距为 1.4cm,电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$,pH=8)下,电絮凝去除叔丁醇过程中准一级反应动力学拟合方程如式(2)所示:

$$\ln(C_0/C_t)=0.0146t-0.0176 \quad (2)$$

式中: R^2 为 0.983,表明可用准一级反应动力学模型预测反应过程.

2.2 阳极板损耗分析

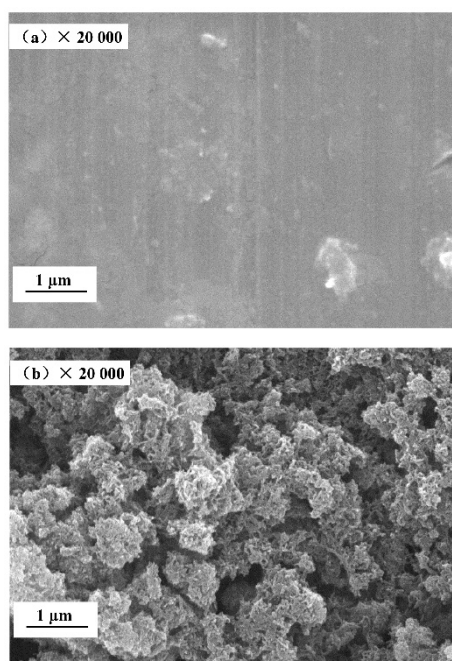


图 8 电絮凝反应前后铝极板表面 SEM 图

Fig.8 SEM images of Al electrode surface before (a) and after (b) electroflocculation

(a)电絮凝反应前 (b)电絮凝反应后

在最佳参数条件下,电絮凝反应前后铝极板表面微观形貌如图 8 所示,未进行电絮凝反应前铝板表面平整光滑,仅有少许经细砂纸打磨后的划痕.经过电絮凝反应后极板表面凹凸不平,出现明显的孔洞和簇状凸起,这主要是由于电絮凝过程中阳极出现了点蚀和剥落现象,使得极板表面发生选择性溶

解所造成的^[37].点蚀和剥落现象的出现,加快了吸附在极板表面活性位点上的絮体脱落,促进了 Al^{3+} 的溶出,使得单位时间内生成的 $Al_n(OH)_{3n}$ 絮体增多,提高了叔丁醇的去除率,但同时也会造成阳极板损耗的增加.由 1.3 计算出最佳参数下铝阳极理论损耗量为 $1.61\text{kg}/\text{m}^3$,而实际阳极损耗量约为 $1.93\text{kg}/\text{m}^3$,除点蚀和剥落现象外,超电压、欧姆电位降等因素也可能造成阳极实际损耗量高于理论损耗量.

2.3 最佳参数条件下絮体特性分析

在最佳参数条件下,不同电解时间下絮体平均粒径及电荷密度变化情况如图 9 所示.当絮体所带电荷量较低时,絮体之间的引力大于静电斥力,使得细小的絮体之间容易聚集团簇,随着反应时间的增加,絮体之间不断碰撞聚集,同时对叔丁醇的网捕、卷扫等作用不断增强,絮体粒径也随之增大,在 60min 时其平均粒径达到最大值 $47.46\mu\text{m}$.随着絮体所带电荷量的增多,其表面电位逐渐增大,絮体之间的静电斥力也随之增强,使得絮体碰撞、聚集的阻力逐渐加大,粒径开始逐渐减小,同时絮体在水中的稳定性逐渐增强,与叔丁醇的接触也更加充分.电解 120min 后,絮体平均粒径为 $22.96\mu\text{m}$,所带电荷量为 $62\text{mmol}/\text{g}$,此时絮体在自然沉降作用下 18min 后可完全沉淀.

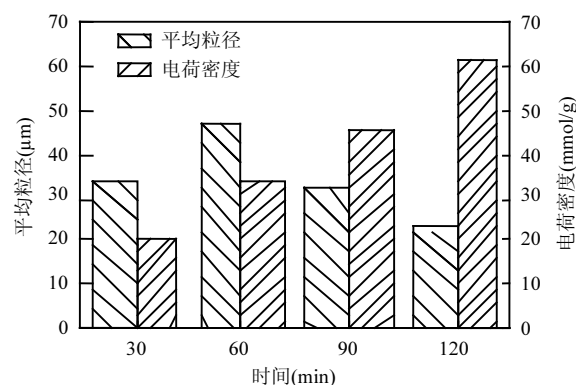


图 9 絮体平均粒径及电荷密度变化情况

Fig.9 The changes of average particle size and charge density of floc

为进一步明确电絮凝法去除叔丁醇的过程,对所得絮体成分进行分析,其红外光谱图如图 10 所示.在 1375.5cm^{-1} 处为 C-H 弯曲振动,是叔丁基中的 C-H 吸收峰发生分裂所致;而在 1077.6cm^{-1} 处为 C-O 伸缩振动峰,为叔醇类特征吸收峰;在 746.9cm^{-1}

处为 O-H 面外弯曲振动峰,为醇类特征吸收峰,此三处特征吸收峰的存在表明叔丁醇在电絮凝过程中被有效的吸附、网捕到絮体当中.而在 1677.6cm^{-1} 处存在的强吸收峰为 C=O 伸缩振动所致,这表明叔丁醇在电絮凝去除过程中,在阳极附近被氧化为醛、酮等小分子有机物,据此推测出在阳极附近可能有 $\cdot\text{OH}$ 产生,其可以与叔丁醇反应,生成醛、酮类小分子有机物^[23,38].在 473.5cm^{-1} 处为 Al-O 的伸缩振动吸收峰,表明絮体中含有铝基氧化物^[39].但关于产生絮凝作用的铝基氧化物主要类型还需进一步分析确定.

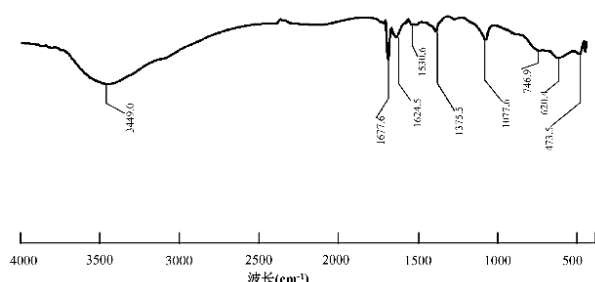


图 10 絮体红外光谱

Fig.10 Infrared spectrum of floc

絮体物相分析如图 11 所示,经与标准谱图对比(卡片号 88-2122、77-0114、02-0129),絮体主要成分为 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及少量 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,其结晶程度较差,基本属于无定型形态.在电流作用下,阳极上铝晶格受到破坏形成吸附铝原子,通过电子转移变成 Al^{3+} ,经过一系列水解聚合等反应最终形成以 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为主体的絮体.这类无定型态的铝基化合物具有较强的吸附、絮凝作用,可以有效的吸附、网捕叔丁醇.

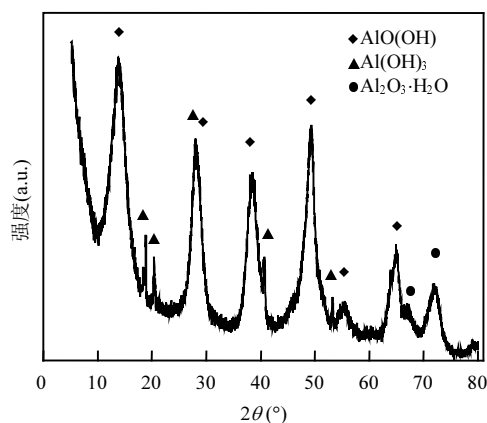


图 11 絮体 XRD 谱图

Fig.11 XRD pattern of floc

2.4 叔丁醇去除机理

通过上述实验结果及分析,以铝为阳极、不锈钢为阴极,电絮凝去除叔丁醇的机理主要包括以下几个方面:

(1)阳极对叔丁醇的氧化作用:溶液中的部分叔丁醇吸附在阳极表面的活性位点上,经过电子转移被氧化为醛、酮等小分子有机物或被完全矿化为 CO_2 和 H_2O .

(2)絮体对叔丁醇的吸附、絮凝作用:阳极电解所产生的 Al^{3+} ,经过水解、聚合等反应最终形成以 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为主体的无定型絮体.这类絮体具有丰富的表面基团,可以通过吸附、网捕、卷扫等作用包覆叔丁醇及其氧化中间体,最终通过沉淀和气浮分离去除.同时由于点蚀和剥落现象的出现,促进了阳极 Al^{3+} 的溶出,使得实际絮体含量高于理论含量,增大了叔丁醇的去除率.

(3)气浮作用:在电絮凝过程中,阴阳极表面产生很多细小气泡,其可以引起溶液的自然对流,使得絮体与叔丁醇充分接触,同时可通过范德华力、静电吸附作用等吸附叔丁醇的氧化中间体或粘附在结构松散的细小絮体的表面,进而上浮至水面实现固液分离.

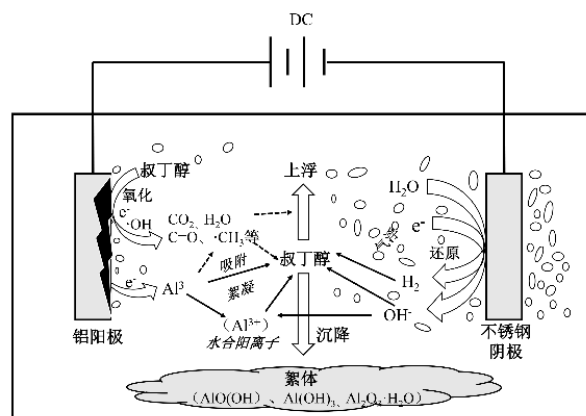


图 12 电絮凝去除叔丁醇的反应机理

Fig.12 Schematic diagram of removal mechanism of TBA by electrocoagulation

3 结论

3.1 电絮凝法可以有效去除水中微量的叔丁醇.在以铝作阳极、不锈钢为阴极的电絮凝法去除叔丁醇过程中,增大电流密度和溶液初始 pH 值均会提高叔

丁醇的去除率,但极板间距过大或过小均对叔丁醇的去除产生负面影响,造成电流降低(间距过大)或增加铝阳极钝化风险(间距过小)。

3.2 在以铝作阳极、不锈钢为阴极,极板间距固定为 1.4cm,电流密度为 20mA/cm²,溶液初始 pH 值为 8 条件下,电解 120min 后,叔丁醇的去除率为 80.4%。其准一级反应动力学拟合方程为 $\ln(C_0/C_t)=0.0146t-0.0176$ 。

3.3 通过对电絮凝絮体进行 XRD、红外光谱分析等表征,发现叔丁醇在阳极被氧化为醛、酮等小分子物质,这些小分子物质及叔丁醇可通过 AlO(OH)、Al(OH)₃ 絮体吸附、絮凝作用去除。

参考文献:

- [1] Mehrjouei M, Müller S, Möller D. Catalytic and photocatalytic ozonation of tert-butyl alcohol in water by means of falling film reactor: Kinetic and cost-effectiveness study [J]. Chemical Engineering Journal, 2014,248:184-190.
- [2] Kasprzyk-Hordern B, Andrzejewski P, Dąbrowska A, et al. MTBE, DIPE, ETBE and TAME degradation in water using perfluorinated phases as catalysts for ozonation process [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004,51(1):51-66.
- [3] Wu P, Gao H, Sun J, et al. Biosorptive dehydration of tert-butyl alcohol using a starch-based adsorbent: Characterization and thermodynamics [J]. Bioresource Technology, 2012,107:437-443.
- [4] Thornton S F, Nicholls H C G, Rolfe S A, et al. Biodegradation and fate of ethyl tert-butyl ether (ETBE) in soil and groundwater: A review [J]. Journal of hazardous materials, 2020,391:122046.
- [5] Cappuyns A M, Debor L J, Smets I Y, et al. Quantification of MTBE and TBA biodegradation [J]. International Federation of Automatic Control Proceedings Volumes, 2010,43(6):513-518.
- [6] 章晶晓,陈东之,成卓韦,等. PM1 菌降解甲基叔丁基醚的代谢途径 [J]. 中国环境科学, 2008,28(9):802-806.
Zhang J X, Chen D Z, Cheng Z W, et al. Metabolic pathway of MTBE degradation by *Methylibium petroleiphilum* [J]. China Environmental Science, 2008,28(9):802-806.
- [7] Schmidt T. Analysis of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) in ground and surface water [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2003,22(10):776-784.
- [8] Waals M J V D, Pijls C, Sinke A J C, et al. Anaerobic degradation of a mixture of MtBE, EtBE, TBA, and benzene under different redox conditions [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2018,102(7):3387-3397.
- [9] Facetti J F, Nunez R, Gomez L C, et al. Methyl tert-butyl ether (MtBE) in deep wells of the Patiño Aquifer, Paraguay: A preliminary characterization [J]. Science of The Total Environment, 2019,647:1640-1650.
- [10] Kucharzyk K H, Rectanus H V, Bartling C M, et al. Use of omic tools to assess methyl tert-butyl ether (MTBE) degradation in groundwater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019,378:120618.
- [11] 王 鹏,周瑞静,宋 炜,等.某加油站地下水基础环境调查及健康风险评估 [J]. 城市地质, 2018,13(1):80-86.
Wang P, Zhou R J, Song W, et al. Basic environmental survey and health risk assessment on groundwater pollution from a petrol station [J]. Urban Geology, 2018,13(1):80-86.
- [12] 天津市生态环境局.天津市地下水污染场地清单(2019) [EB/OL]. http://sthj.tj.gov.cn/root16/mechanism/solid_waste_management_office/201911/t20191121_36400.html.
- [13] Bi E, Haderlein S B, Schmidt T C. Sorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) to synthetic resins [J]. Water Research, 2005,39(17):4164-4176.
- [14] Hard G C, Bruner R H, Cohen S M, et al. Renal histopathology in toxicity and carcinogenicity studies with tert-butyl alcohol administered in drinking water to F344 rats: A pathology working group review and re-evaluation [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2011,59(3):430-436.
- [15] Borghoff S J, Ring C, Banton M I, et al. Physiologically based pharmacokinetic model for ethyl tertiary-butyl ether and tertiary-butyl alcohol in rats: Contribution of binding to α 2u-globulin in male rats and high-exposure nonlinear kinetics to toxicity and cancer outcomes [J]. Journal of Applied Toxicology, 2017,37(5):621-640.
- [16] Salazar K D, Brinkerhoff C J, Lee J S, et al. Development and application of a rat PBPK model to elucidate kidney and liver effects induced by ETBE and tert-butanol [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2015,288(3):439-452.
- [17] Seddigi Z S, Ahmed S A, Bumajdad A, et al. Photocatalytic degradation of tert-butyl alcohol and tert-butyl formate using palladium-doped zinc oxide nanoparticles with UV irradiation [J]. Desalination and Water Treatment, 2015:1-10.
- [18] Mirzaei A, Ebadi A, Khajavi P. Kinetic and equilibrium modeling of single and binary adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) onto nano-perfluorooctyl alumina [J]. Chemical Engineering Journal, 2013,231:550-560.
- [19] 胡 娟.强化生物活性炭工艺深度处理 MTBE 微污染水源水的基础研究 [D]. 上海:华东理工大学, 2012.
Hu J. Fundamental research of enhanced biological activated carbon process for removing MTBE from potable water supply [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012.
- [20] Zhuang W, Tay J, Yi S, et al. Microbial adaptation to biodegradation of tert-butyl alcohol in a sequencing batch reactor [J]. Journal of Biotechnology, 2005,118(1):45-53.
- [21] Reinauer K M, Popovic J, Weber C D, et al. *Hydrogenophaga carboriunda* sp. nov., a tertiary butyl alcohol-oxidizing, psychrotolerant aerobe derived from granular-activated carbon (GAC) [J]. Current Microbiology, 2014,68(4):510-517.
- [22] 肖 扬,罗 敏,马玲玲,等.电子束辐照降解水体中的金霉素 [J]. 中国环境科学, 2019,39(2):625-633.
Xiao Y, Luo M, Ma L L, et al. Degradation of chlorotetracycline by electron beam irradiation in aqueous solution [J]. China Environmental Science, 2019,39(2):625-633.
- [23] Liu Y, Jiang J, Ma J, et al. Role of the propagation reactions on the hydroxyl radical formation in ozonation and peroxone (ozone/

- hydrogen peroxide) processes [J]. *Water Research*, 2015,68:750–758.
- [24] Brillas E, Martínez-Huitle C A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015,166–167:603–643.
- [25] Garcia-Segura S, Eiband M M S G, Melo J V, et al. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017,801:267–299.
- [26] Kim M, Kim T, Kim T, et al. Degradation mechanism of perfluorooctanoic acid (PFOA) during electrocoagulation using Fe electrode [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020,247:116911.
- [27] Chou W, Wang C, Huang K. Investigation of process parameters for the removal of polyvinyl alcohol from aqueous solution by iron electrocoagulation [J]. *Desalination*, 2010,251(1–3):12–19.
- [28] Devlin T R, Kowalski M S, Pagaduan E, et al. Electrocoagulation of wastewater using aluminum, iron, and magnesium electrodes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019,368:862–868.
- [29] Priya M, Jeyanthi J. Removal of COD, oil and grease from automobile wash water effluent using electrocoagulation technique [J]. *Microchemical Journal*, 2019,150:104070.
- [30] 李 爽,邱春生,孙力平,等.铝板电絮凝法去除重金属离子 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} [J]. *环境工程学报*, 2016,10(6):2855–2861.
- Li S, Qiu C S, Sun L P, et al. Removal of Cd^{2+} and Ni^{2+} from water by electrocoagulation with aluminum electrode [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016,10(6):2855–2861.
- [31] Chen M, Dollar O, Shafer-Peltier K, et al. Boron removal by electrocoagulation: Removal mechanism, adsorption models and factors influencing removal [J]. *Water Research*, 2020,170:115362.
- [32] 费 琼,王少坡,罗 伟,等.电絮凝法在水处理过程中影响因素研究现状 [J]. *工业水处理*, 2016,36(12):16–21.
- Fe Q, Wang S P, Luo W, et al. Current situation of the research on the influencing factors of electrocoagulation method in the process of water treatment [J]. *Industrial Water Treatment*, 2016,36(12):16–21.
- [33] Lu J, Li Y, Yin M, et al. Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: A study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015,267:86–92.
- [34] 陈光光,胡 奇,李耀彩,等.电絮凝法处理石油裂化催化剂废水 [J]. *环境工程学报*, 2015,9(10):4850–4856.
- Chen G G, Hu Q, Li Y C, et al. Electrocoagulation(EC) treatment of petroleum cracking catalyst wastewater [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015,9(10):4850–4856.
- [35] 徐海音,杨朝晖,曾光明,等.基于实时控制的电絮凝-气浮处理重金属清淤尾水 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(3):786–792.
- Xu H Y, Yang Z H, Zeng G M, et al. Treatment of residual water from heavy metals contaminated sediment dredging by electro-coagulation-flotation based on real-time control strategy [J]. *China Environmental Science*, 2016,36(3):786–792.
- [36] Mena V F, Betancor-Abreu A, González S, et al. Fluoride removal from natural volcanic underground water by an electrocoagulation process: Parametric and cost evaluations [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019,246:472–483.
- [37] 陈 欣,张家琳,王纪冬,等.电絮凝技术在废弃涤纶醇解液脱色中的应用 [J]. *纺织学报*, 2019,40(10):98–104.
- Chen X, Zhang J L, Wang J D, et al. Decolorization of polyester alcoholysis solution by electrocoagulation [J]. *Journal of Textile Research*, 2019,40(10):98–104.
- [38] 张 芳,李光明,盛 怡,等.三维电解法处理苯酚废水的粒子电极研究 [J]. *环境科学*, 2007,28(8):1715–1719.
- Zhang F, Li G M, Sheng Y, et al. Preparation of particle-electrodes for treating phenol wastewater using three-dimensional electrolysis [J]. *Environmental Science*, 2007,28(8):1715–1719.
- [39] Elazzouzi M, El Kasmi A, Haboubi K, et al. A novel electrocoagulation process using insulated edges of Al electrodes for enhancement of urban wastewater treatment: Techno-economic study [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018,116:506–515.

作者简介: 刘 宗(1995–),男,河北廊坊人,中国矿业大学(北京)硕士研究生,主要从事水污染控制及资源化研究。