

水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201707239 中图分类号 X703 文献标识码 A

孙天宇, 朱兆连, 牛莊, 周笑, 鲍扬, 王海玲. 低浓度三氯生废水的电化学去除效能[J]. 环境工程学报, 2018, 12(3): 824-829.

SUN Tianyu, ZHU Zhaolian, NIU Zhuang, ZHOU Xiao, BAO Yang, WANG Hailing. Electrochemical removal efficiency of low concentration triclosan wastewater [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(3): 824-829.

低浓度三氯生废水的电化学去除效能

孙天宇, 朱兆连*, 牛莊, 周笑, 鲍扬, 王海玲

南京工业大学环境科学与工程学院, 江苏省工业节水减排重点实验室, 南京 211816

第一作者: 孙天宇 (1995—), 男, 本科生, 研究方向: 电化学水处理技术. E-mail: 806972569@qq.com

* 通信作者, E-mail: 735015365@qq.com

摘要 以钨铈电极做阳极、石墨片做阴极, 建立了电化学反应器处理三氯生模拟废水, 重点考察了电流密度、pH、电解质硫酸钠浓度对电化学反应器去除水中微量三氯生效能的影响规律。研究发现, 随着电流密度增大, 三氯生去除率会有所提高, 但存在一定限度; 总体上酸性或碱性条件下的处理效果优于中性条件, 电解质浓度过高或过低都不利于三氯生的去除。计算出不同电解质浓度和电流密度下的能耗, 探讨了三氯生的电化学去除机制。电化学反应器对三氯生模拟废水有较好的处理效果, 当三氯生初始浓度为 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、电解质 Na_2SO_4 浓度为 $0.025 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、中性条件下反应时间 2 h, 三氯生去除率达 70.7%, 能耗为 $26.4 \text{ kWh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词 电化学去除; 三氯生; 废水处理; 萃取

三氯生 (TCS) 杀菌效果快速, 除臭、抑菌效果突出, 是个人护理品 (PPCPs) 中广泛使用的添加剂^[1]。随着 PPCPs 的普及使用, 其中以三氯生为代表的高效杀菌剂被大量排放到环境中^[2-3]。由于三氯生分子结构中存在与多溴联苯醚、二恶英以及甲状腺激素相类似的卤代联苯醚结构, 被认为是一种潜在的内分泌干扰物, 而且三氯生在自然条件下降解缓慢, 这对生态系统和人类健康都构成了较大威胁^[2-5]。因此, 高效去除污水中的三氯生逐渐成为研究的热点^[6-13]。

目前, 用于处理废水中三氯生的方法主要有化学氧化法和生物降解法。化学氧化法是通过氧化剂的强氧化作用使目标污染物破坏降解, 但是易产生二次污染, 且消耗较多的化学试剂。生物降解法则是利用微生物的新陈代谢将 TCS 分解, 但是由于 TCS 具有较强的杀菌性, 因此, 生物法对 TCS 的降解条件苛刻、降解效率低下。电化学氧化法相比于传统的化学氧化法具有清洁高效、操作简单、易于控制等优势, 应用前景良好。叶文彬^[14]采用镀钨的碳纳米管电极电解 TCS 废水, 当 TCS 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 电压为 30 V, pH 为 11, 电解质 Na_2SO_4 的浓度为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 经过 8 h 电解, TCS 去除率达 98% 以上。郑红涛^[15]选用相似的实验条件, 经过 3 h 电解也得到了很好的降解效果。

文献报道的三氯生废水电化学处理研究^[14-16], 基本都是在碱性环境或较高浓度条件下进行的, 与实际废水中三氯生浓度较低、且多呈中性的情况相差很大; 因此, 对实际废水的电化学处理缺乏指导性。本研究以低浓度的三氯生废水为目标, 探讨电流密度、电解质浓度和 pH 等因素对三氯生电化学去除效果和能耗的影响规律, 为实际应用提供理论与实验支持。

1 材料与方法

1.1 主要试剂、仪器

1.1.1 试剂

三氯生(97%)购自 Aladdin Industrial Corporation; 二氯甲烷(色谱纯)购自天津市科密欧化学试剂股份有限公司; 无水硫酸钠、氢氧化钠、浓硫酸皆为分析纯, 购自南京化学试剂有限公司; 实验用水为超纯水。

1.1.2 仪器

UV-3300 型紫外分光光度计, SOP PRACTUM124-1CN 型电子天平, IS-RSV1 型恒温振荡器, DHG-9030A 型鼓风干燥箱, KQ3200V 型超声波清洗器, TOC-L CPH CN200 型总有机碳分析仪。

1.1.3 实验装置

实验装置如图 1 所示, 其中钌铱阳极购自宝鸡市祺鑫钛业有限公司, 尺寸为 $90\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ ($\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ 涂层厚度为 $10\text{ }\mu\text{m}$), 石墨阴极购自海门市科兴碳业有限公司, 尺寸为 $90\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 2\text{ mm}$, 电极使用时浸水深度都是 60 mm 。KXN-305D 型直流电源购自深圳市兆信电子仪器设备有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 不同条件下 TCS 溶液的配制

碱性条件下配制 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的三氯生溶液作为储备液, 通过稀释三氯生储备液、加入稀硫酸和电解质 Na_2SO_4 溶液, 得到各个条件下的模拟水样。

1.2.2 分析方法

采用二氯甲烷萃取-紫外分光光度法测定废水中的三氯生, 分析步骤如下: 二氯甲烷与三氯生溶液以 $1:10$ 的体积比混合后, 放入 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温摇床中以 $130\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的振荡速度振荡 4 h , 取出静置 20 min 后取下层萃取相测定 281 nm 处的吸光度。得到标准曲线方程: $y=0.1891x+0.036$, 相关系数 $R^2=0.9992$, 浓度范围为 $0.5\sim5.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.2.3 能耗计算

单位能耗计算公式:

$$Q=IVT/(1000m) \quad (1)$$

式中: Q 为单位能耗, $\text{kWh}\cdot\text{g}^{-1}$; I 为电解时固定的电流值, A ; V 为反应时段内的平均电压值, V ; T 为电解反应的时间, h ; m 为反应时间 T 三氯生的去除量, g 。

2 结果与分析

为了探讨电化学反应器对低浓度三氯生废水的去除效能, 先后进行了不同电流密度、电解质浓度和 pH 下的三氯生去除实验, 计算了不同条件下的能耗, 测定了电化学反应过程紫外吸收光谱和 TOC 的变化, 探讨了三氯生的电化学反应去除机制。

2.1 电流密度的影响

TCS 初始浓度为 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 电解质 Na_2SO_4 浓度为 $0.025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液 pH 为 7, 考察电流密度对 TCS 去除效果的影响, 实验结果如图 2 所示。

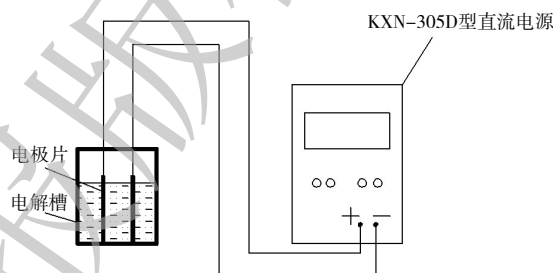


图1 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

由图2可以看出,随着电解时间的不断增加,三氯生的去除率逐渐提高且增加的趋势逐渐变缓;电流密度为 $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,三氯生的去除率较低,反应 2 h 去除率仅为 58.1%,当电流密度提高到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,三氯生的去除率明显增大,反应 2 h 去除率分别达到 70.7% 和 76.1%,这说明电流密度越大,越有利于三氯生的去除。分析原因如下:电流密度增大,会提高电极电位,加速电子的传递,不仅增加了反应的活性物质 $\cdot\text{OH}$,还会使电极上有机物的吸附、脱附速率亦随之加快,因而提高了三氯生的去除率。但是随着电流密度、电压的增加,会增大旁路电路和短路电路对电能的消耗,降低电流的效率。



另外,随着电流密度的提高,析氢(析氧)副反应也会加剧,导致生成的氢气(氧气)小气泡附着在电极表面,阻碍传质,影响三氯生的去除效果,如式(2)和式(3)所示。而且随着电流密度的增大,体系放热量也急剧增加。这些都导致随着电流密度增大,去除单位三氯生的能耗也随之增加,如反应 120 min 时,电流密度从 $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 分别提高至 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,单位能耗则从 $10.5 \text{ kWh}\cdot\text{g}^{-1}$ 分别提高至 $26.4 \text{ kWh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $40.7 \text{ kWh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.2 pH 的影响

TCS 初始浓度为 $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,电解质 Na_2SO_4 浓度为 $0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,考察 pH 对 TCS 去除效果的影响,实验结果如图3所示。

由图3可以看出,溶液初始 pH 对三氯生的去除效果有较大影响,总体上酸性或碱性条件优于中性条件。反应 1 h,在酸性、中性和碱性条件下,三氯生去除率分别为 71.7%、50.6% 和 66.0%;反应 2 h,三氯生去除率分别提高到 81.0%、70.7% 和 81.1%。酸性和碱性条件优于中性条件的原因可能如下:酸性条件有充足的氢离子在阴极还原为活性原子氢,生成的原子氢很容易与三氯生发生反应,将三氯生还原降解。另外,酸性条件下 H^+ 浓度高,也会增加 $\cdot\text{OH}$ 等活性物种的氧化电位,使氧化性增强。而在碱性条件下,溶液中的 OH^- 浓度高,有利于产生更多的活性物质 $\cdot\text{OH}$,从而使三氯生的去除率上升(见式(4))。



2.3 电解质浓度的影响

TCS 初始浓度为 $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,溶液 pH 为 7,考察电解质浓度对 TCS 去除效果的影响,实验结果如图4所示。

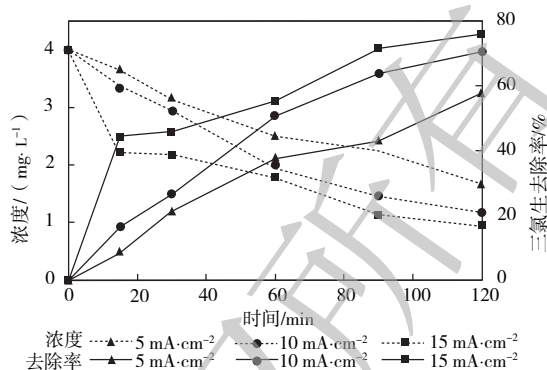


图2 不同电流密度下三氯生的去除效果

Fig. 2 Removal effect of triclosan under different current densities

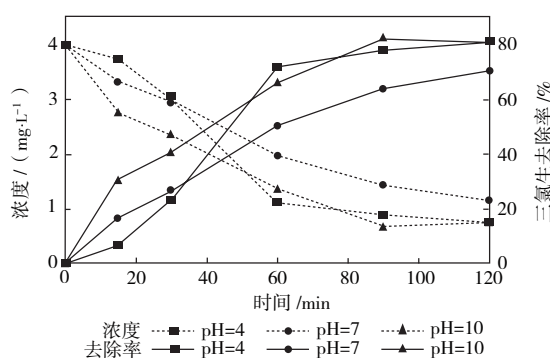


图3 不同pH下三氯生的去除效果

Fig. 3 Removal effect of triclosan under different pH values

由图 4 可知, Na_2SO_4 浓度为 $0.025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.125\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 三氯生的去除率较高, 电解 2 h 时三氯生去除率分别为 70.7% 和 67.5%; 而 Na_2SO_4 浓度为 $0.050\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 三氯生去除效果则变差, 电解 2 h 三氯生去除率仅为 64.2%。因此, 电解质 Na_2SO_4 浓度对三氯生的去除效果影响较大, 电解质浓度过高或过低都不利于三氯生的去除。可能的原因在于: 电化学反应过程需要维持一定的电流, 电解质的增加提升了离子强度, 增加了溶液的导电性, 因此提高了三氯生的去除效果。但是, 电解质浓度过大, 离子间距离会变小, 相互作用增强, 使离子迁移运动阻力增大, 反而使溶液导电性降低^[17]。而且随着电解质浓度的提高, 电解质吸附在电极表面的可能性增大, 如硫酸根离子可能会吸附在正极上, 从而阻碍三氯生和电极的接触反应。另外, 三氯生是极性分子, 极性分子的偶极也可能和溶液中的离子发生静电作用, 从而阻碍了三氯生在电极上的迁移, 降低三氯生的去除效果。

2.4 能耗分析

按照式 (1) 计算出电流密度为 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、降解率为 50% 时, 电解质浓度分别为 0.025 、 0.050 和 $0.125\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的能耗, 结果如图 5 所示。电解质浓度为 $0.025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、降解率为 50% 时, 电流密度分别为 5 、 10 和 $15\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的能耗如图 6 所示。

由图 5 和图 6 可知: 电解质浓度为 $0.125\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时能耗为 $8.32\text{ kWh}\cdot\text{g}^{-1}$, 均低于 $0.025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的能耗 $15.84\text{ kWh}\cdot\text{g}^{-1}$ 与 $18.9\text{ kWh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。电流密度为 $15\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 尽管三氯生去除率最高, 但是比 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的能耗要大得多。综合能耗和去除率 2 个指标, 电流密度为 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的效果最好。

2.5 三氯生的电化学生物去除机制初步探讨

在三氯生初始浓度为 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、电流密度为 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、电解质硫酸钠浓度为 $0.025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为中性条件下, 取不同反应时间的溶液进行 TOC 测定和紫外光全波段扫描, 以分析三氯生的可能降解机制。

2.5.1 TOC 去除效果

图 7 为三氯生模拟废水电化学生物处理过程的 TOC 变化。由图 7 可知, 在三氯生降解过程中, TOC 值先变大后逐渐减小。推测原因在于: 三氯生首先被转化成一些中间产物^[18], 这些中间产物的 TOC 浓度更高; 接着这些中间产物降解为小分子产物, 甚至变成 CO_2 和水, 因而 TOC 逐渐降低。

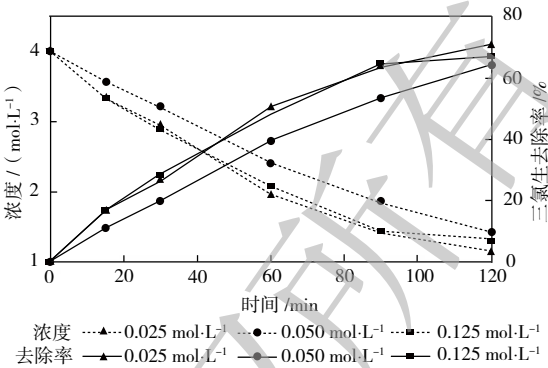


图 4 不同电解质浓度下三氯生的去除效果

Fig. 4 Removal effect of triclosan under different electrolyte concentrations

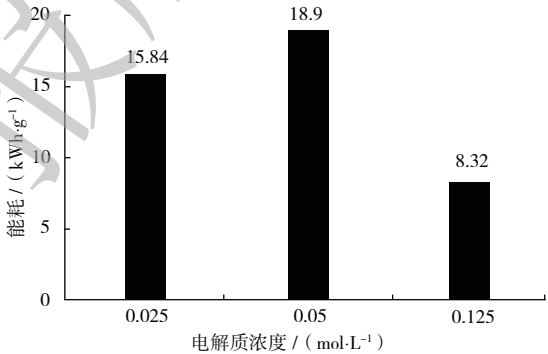


图 5 不同电解质浓度时的能耗

Fig. 5 Energy consumption at different electrolyte concentrations

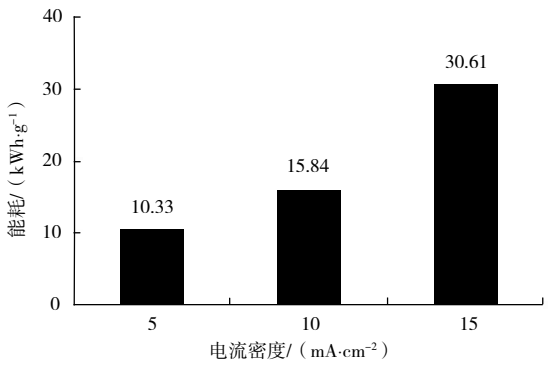


图 6 不同电流密度时的能耗图

Fig. 6 Energy consumption at different current densities

2.5.2 不同处理时间的紫外吸收光谱

由图8可以看出,波长在190~250 nm之间有强吸收带,281 nm附近有中等强度吸收带,说明分子中有苯基存在^[19],印证了三氯生结构中苯基的存在。随着电解的进行,中等强度吸收带的吸光度不断减弱,接近消失,由此可以说明三氯生的电化学降解效果良好,大部分被去除。另外,反应15 min时在250 nm波长左右的吸光度上升,原因可能是生成的中间产物有更大的共轭体系,其在250 nm处的紫外吸收更强^[19],这和反应15 min时的TOC值最大也相吻合。当反应时间增加到30 min以上时,三氯生及其中间产物的苯环等共轭体系不断被破坏分解,因而紫外吸光度不断下降。

3 结论

1) 三氯生的去除效果受电流密度的影响最大,随着电流密度的增大,去除率会有所提高,但存在一定限度;去除效果受溶液pH与电解质 Na_2SO_4 浓度影响也较大,总体上酸性或碱性条件优于中性条件,而电解质浓度过高或过低也都不利于三氯生的去除。

2) 随着反应的进行,推测三氯生先部分生成了TOC浓度更高、共轭体系更大的中间产物,之后三氯生及其中间产物的苯环等共轭体系不断被破坏分解为小分子产物,甚至变成 CO_2 和水。

3) 电化学反应器对三氯生模拟废水有较好的处理效果。当初始浓度为 $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 Na_2SO_4 浓度为 $0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH为7条件下反应2 h,三氯生去除率为71.0%,能耗为 $26.4 \text{ kWh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] 刘海津,刘国光,李通,等.三氯生的光电催化降解及其产物毒性变化[C]/中国化学会.中国化学会第28届学术年会第2分会场摘要集.成都,2012.
- [2] 周雪飞.污水处理系统中三氯生固相萃取(SPE气)-电子俘获检测器(ECD)测定方法的建立和优化[J].环境化学,2011,30(2):506-510.
- [3] 徐海丽,林毅,孙倩,等.三氯生的生态效应及其在环境中的迁移转化[J].生态毒理学报,2012,7(3):225-233.
- [4] 李丕,郭项雨,李海玉,等.高效液相色谱法测定洗涤用品中三氯生和三氯卡班[J].分析试验室,2014,33(12):1416-1419.
- [5] 王丽,邵金良,刘兴勇,等.分散固相萃取-高效液相色谱法测定水果中三氯生及三氯卡班[J].食品安全质量检测学报,2015,6(10):4205-4211.

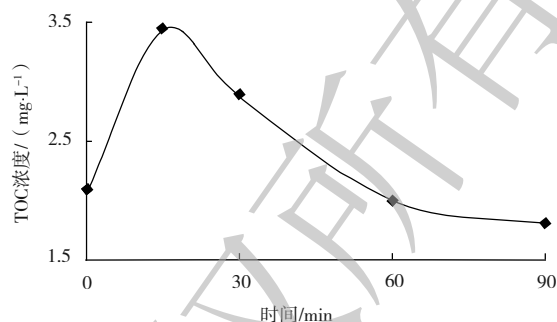


图7 TOC 随时间的变化
Fig. 7 Change of TOC over time

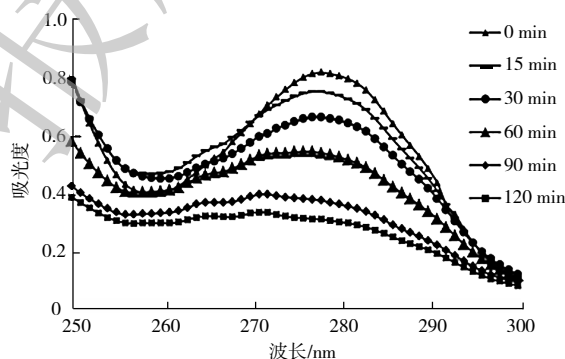


图8 不同处理时间的紫外光全波段扫描对比
Fig. 8 Comparison of UV - band scanning at different processing times

- [6] LIU J H, WANG J M, ZHAO C C, et al. Performance and mechanism of triclosan removal in simultaneous nitrification and denitrification (SND) process under low-oxygen condition[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2017, 101(4): 1653-1660. DOI:10.1007/s00253-016-7952-3.
- [7] TOHIDI F, CAI Z. GC/MS analysis of triclosan and its degradation by-products in wastewater and sludge samples from different treatments[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(15): 11387-11400. DOI:10.1007/s11356-015-4289-x.
- [8] ZHAI P P, CHEN X, DONG W B, et al. Degradation of triclosan in the presence of p-aminobenzoic acid under simulated sunlight irradiation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(1): 558-567. DOI:10.1007/s11356-016-7778-7.
- [9] DOU R N, ZHANG J Y, CHEN Y C, et al. High efficiency removal of triclosan by structure-directing agent modified mesoporous MIL-53(Al)[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(9): 8778-8789. DOI:10.1007/s11356-017-8583-7.
- [10] SHI Y Y, KONG D Y, LIU J Y, et al. Transformation of triclosan by a novel cold-adapted laccase from *Botrytis* sp.FQ[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2017, 11(3): 79-86. DOI:10.1007/s11783-017-0927-5.
- [11] LEON-CONDES C D, BARRERA-DÍAZ C, BARRIOS J, et al. A coupled ozonation-electrooxidation treatment for removal of bisphenol A, nonylphenol and triclosan from wastewater sludge[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2017, 14(4): 707-716. DOI:10.1007/s13762-016-1178-x.
- [12] MURUGESAN K, CHANG Y Y, KIM Y M, et al. Enhanced transformation of triclosan by laccase in the presence of redox mediators[J]. *Water Research*, 2010, 44(1): 298-308. DOI:10.1016/j.watres.2009.09.058.
- [13] TOHIDI F, CAI Z. Fate and mass balance of triclosan and its degradation products: Comparison of three different types of wastewater treatments and aerobic/anaerobic sludge digestion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 323: 329-340. DOI:10.1016/j.jhazmat.2016.04.034.
- [14] 叶文彬. 碳纳米管电极催化降解典型PPCPs的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
- [15] 郑红涛. 钯修饰碳纳米管电极电催化氧化三氯生[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(6): 1790-1794.
- [16] 宋燕, 陈捷, 张国权, 等. 掺杂石墨烯气体扩散电极电芬顿氧化降解三氯生废水模拟[J]. *水资源与水工程学报*, 2014, 25(2): 49-53. DOI:10.11705/j.issn.1672-643X.2014.02.10.
- [17] 刘建兰, 郭会明, 韩明娟, 等. 物理化学: 下[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 38.
- [18] MONTASERI H, FORBES P B C. A review of monitoring methods for triclosan and its occurrence in aquatic environments[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 85: 221-231. DOI:10.1016/j.trac.2016.09.010.
- [19] 孟令芝, 龚淑玲, 何永炳. 有机波谱分析[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2009: 338-344.
- (本文责任编辑: 郑晓梅)

Electrochemical removal efficiency of low concentration triclosan wastewater

SUN Tianyu, ZHU Zhaolian*, NIU Zhuang, ZHOU Xiao, BAO Yang, WANG Hailing

Jiangsu Key Laboratory of Industrial Water-Conservation & Emission Reduction, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China

Abstract To treat triclosan wastewater, a bench scale experiment was conducted with a electrochemical reactor using graphite sheet as cathode and ruthenium iridium as anode. The influence of current density, pH and electrolyte Na_2SO_4 concentration on the removal efficiency of minute triclosan in electrochemical reactor was investigated. The results showed that with the increase of current density, the removal rate of triclosan can be increased, but there is a certain limit. In general, the effect of acidic or alkaline conditions is better than that of neutral conditions. Too high or too low electrolyte concentration is not conducive to the removal of triclosan. The energy consumption of different electrolyte concentration and current density was calculated, and the electrochemical removal mechanism of triclosan was discussed. The electrochemical reactor has a good treatment effect on the triclosan wastewater. When the initial concentration of triclosan was $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the current density was $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, the electrolyte Na_2SO_4 concentration was $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the react time was 2 h under the neutral condition, the removal rate of triclosan reached 70.7% and energy consumption was $26.4 \text{ kWh} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words electrochemical removal; triclosan; wastewater treatment; extraction