

卢凯歌, 李新宝, 吕建波, 等. 2013. 电化学处理黄姜生化尾水研究[J]. 环境科学学报, 33(8): 2174-2180

Lu K G, Li X B, Lü J B, et al. 2013. Electrochemical treatment of biotreated effluent of turmeric wastewater[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 33(8): 2174-2180

电化学处理黄姜生化尾水研究

卢凯歌^{1,2}, 李新宝¹, 吕建波^{2,3}, 赵旭^{2,*}

1. 华北水利水电学院环境与市政工程学院, 郑州 450011
2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085
3. 天津城市建设学院环境与市政工程学院, 天津 300384

收稿日期: 2013-02-05 修回日期: 2013-03-21 录用日期: 2013-03-21

摘要: 黄姜提取皂素过程中会产生大量废水, 传统的生化方法难以去除这些废水中的难降解有机污染物. 因此, 本文以黄姜皂素生化尾水为研究对象, 分别采用 DSA + 铁电极组合、不锈钢 + 铁电极组合、单独钛钉网电极 (DSA) 对其进行深度处理. 结果表明, 在原水 COD_{Cr} 为 150 mg·L⁻¹, 色度为 200 度, Cl⁻ 浓度为 3338 mg·L⁻¹ 的情况下, 不锈钢 + 铁电极组合、单独 DSA 电极处理后 COD_{Cr} 去除率分别为 35% 和 43%, 色度去除率分别为 78.7% 和 84.6%. 相较而言, DSA + 铁电极组合在电流密度为 95 A·m⁻²、初始 pH = 7.28 时处理 30 min 后, COD_{Cr} 和色度的去除率分别达到 62% 和 99.5%. 采用紫外光谱、三维荧光光谱和凝胶色谱对水质变化进行了详细分析. 结果表明, 水中难降解有机组分被降解矿化, 生成分子量较小的脂肪酸.

关键词: 黄姜废水; 难降解有机物; 电混凝; 电氧化

文章编号: 0253-2468(2013)08-2174-07 中图分类号: X703.1 文献标识码: A

Electrochemical treatment of biotreated effluent of turmeric wastewater

LU Kaige^{1,2}, LI Xinbao¹, LÜ Jianbo^{2,3}, ZHAO Xu^{2,*}

1. Institute of Environmental and Municipal Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450011
2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085
3. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384

Received 5 February 2013; received in revised form 21 March 2013; accepted 21 March 2013

Abstract: Large amounts of wastewater are produced in the extraction process for Diosgen. The refractory organic components in the wastewater cannot be efficiently removed by conventional biological methods. In this study, treatment of turmeric wastewater by electrochemical process with various electrodes were performed and compared. The content of COD_{Cr}, color degree, and chlorine of the raw wastewater were measured to be 150 mg·L⁻¹, 200, and 3338 mg·L⁻¹, respectively. The removal efficiencies of COD_{Cr} using individual DSA electrode and a combined stainless steel and iron electrode were determined to be 35% and 43%, respectively. Correspondingly, removal efficiencies of color degree measured to 78.7% and 84.6%, respectively. By contrast, the removal efficiencies of the COD_{Cr} and color degree increased to 62% and 99.5% with a combined DSA and iron electrode under the current density of 95 A·cm⁻² and pH of 7.28 within 30 min. Based on the analysis of the UV wavelength scanning, 3D fluorescence spectral and GPC data, it was concluded that the refractory components were transformed into the organic acids with small molecular weight.

Keywords: turmeric wastewater; refractory components; electro-coagulation; electro-oxidation

1 引言 (Introduction)

黄姜是我国的特有品种, 主要的经济价值是利用其根茎提取具有药理活性的薯蓣皂素, 它具有消炎、抗菌、抗癌及降血脂等多种药理作用, 并且是合

成甾体激素类药物的重要中间体 (宋发军, 2002). 研究表明, 皂素生产过程中产生的废水具有有机污染物浓度高、盐分高、酸度高等特点, 污染极其严重 (黄燕霞, 2004; Zhao et al., 2008).

传统黄姜废水的处理工艺如图 1 所示, 在石灰

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年基金项目 (No. 51222802)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51222802)

作者简介: 卢凯歌 (1986—), 男, E-mail: lukaige.happy@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: zhaoxu@rcees.ac.cn

Biography: LU Kaige (1986—), male, E-mail: lukaige.happy@163.com; * **Corresponding author**, E-mail: zhaoxu@rcees.ac.cn

中和池处理过程中,大量 Ca^{2+} 溶出,继而对后续微生物的生化反应产生影响甚至造成中毒.高浓度的 Ca^{2+} 在管道与接触氧化池填料结晶,致使管道堵塞,微生物难以附着填料,导致生化单元处理效率低.因此,单纯依靠传统的黄姜废水处理工艺难以去除废水中其他难降解组分,不能实现行业废水的达标排放.与传统的处理方法相比,电化学水处理方法对 COD_{Cr} 和色度的去除率较高,可有效去除生物难降解有机物.但迄今为止,有关电化学技术用于黄姜皂素废水处理的研究和工程应用还相对较少.



图1 黄姜废水传统处理工艺

Fig.1 Conventional treatment flowchart for the turmeric wastewater

基于此,本文在实验室条件下,采用电化学法对黄姜废水处理过程中的生化尾水进行处理,探讨极板类型、电流密度及初始 pH 等条件对黄姜生化尾水的处理效果的影响.同时,通过紫外光谱、三维荧光光谱及凝胶色谱等方法对电化学处理过程中的有机组分变化进行详细分析.在此基础上分析电化学去除有机物的过程与机制,以期对电化学深度处理黄姜皂素废水提供理论依据与技术支持.

2 实验部分 (Experimental section)

2.1 材料及装置

本实验所用废水取自湖北某黄姜皂素企业的生化尾水,水质特性如表 1 所示.钛钉网电极 (DSA) 购自北京恒力钛工贸有限公司.

表 1 黄姜生化尾水水质特性

Table 1 Characteristics of turmeric waste water

pH	COD_{Cr} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	色度	Cl^{-} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
7.28	150	200	3338

电化学实验装置如图 2 所示,其中,两侧的 DSA 或不锈钢电极与电源正极相接,中间的 DSA 或不锈钢电极与电源负极相接,铁电极不与电源相接.反应过程中,将 500 mL 黄姜生化尾水放入 800 mL 烧杯中,打开磁力搅拌器,接通电源,进行电化学处理实验.

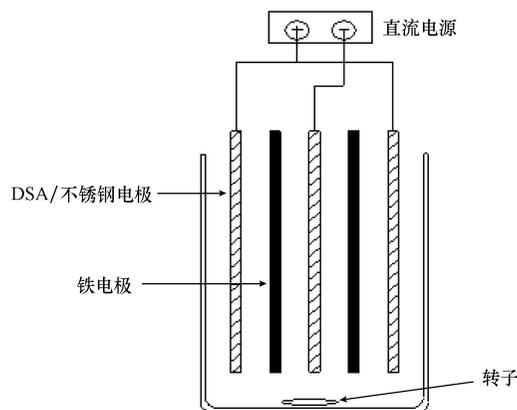


图2 电化学反应装置示意图

Fig.2 The experimental setup

2.2 实验仪器及分析方法

实验所用仪器包括: DHF1720A-6 型直流稳压稳流电源 ($0 \sim 35 \text{ V}$, $0 \sim 5 \text{ A}$), DRB200 型 COD_{Cr} 测试仪 (HACH), U-3010 型紫外-可见分光光度计 (HITACHI), F-4600 型荧光分析仪 (HITACHI), PL-GPC50 型凝胶渗透色谱仪 (Agilent), 其中,凝胶柱: TSK, 流动相: $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 0.002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4 + 0.002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$, 流速: $0.6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 柱温: $30 \text{ }^\circ\text{C}$; ICS-2000 型离子色谱仪 (DIONEX), 其中,色谱柱: AS-11, 柱压: 1640 psi, 池温: $35 \text{ }^\circ\text{C}$, 柱温: $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 淋洗液浓度: $30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 淋洗液流量: $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 极板类型对黄姜生化尾水处理效果的影响

为探究极板类型对黄姜生化尾水处理效果的影响,在电流密度为 $95 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 的条件下,分别利用 DSA + 铁电极组合、不锈钢 + 铁电极组合、单独 DSA 电极进行电化学处理生化尾水实验.由图 3a 可知,不同极板类型对 COD_{Cr} 的处理效果中,DSA + 铁电极组合对 COD_{Cr} 去除率最高.对色度的去除率大小依次为 DSA + 铁电极组合、单独 DSA 电极、不锈钢 + 铁电极组合.

从图 3c 可以看出,DSA 电极对 Cl^{-} 具有较高的催化活性,活性氯的生成量多于不锈钢板.这是因为不锈钢电极的最外层电子不饱和,形成的有限的电子空穴被自身的电子所填补,而 DSA 电极由于其最外层电子已饱和,形成的电子空穴捕捉 Cl^{-} 中的电子生成 Cl_2 , Cl_2 溶于水生产 HOCl , 反应方程如式 (1) ~ (2) 所示 (Lee *et al.*, 2002). 这种活性氯体

系具有很高的氧化电势,它和阳极直接氧化协同分解、矿化难降解的有机物 (Yang *et al.*, 2000; Panizza *et al.*, 2000). 在电化学反应过程中,pH 值变化不大(图 3d).

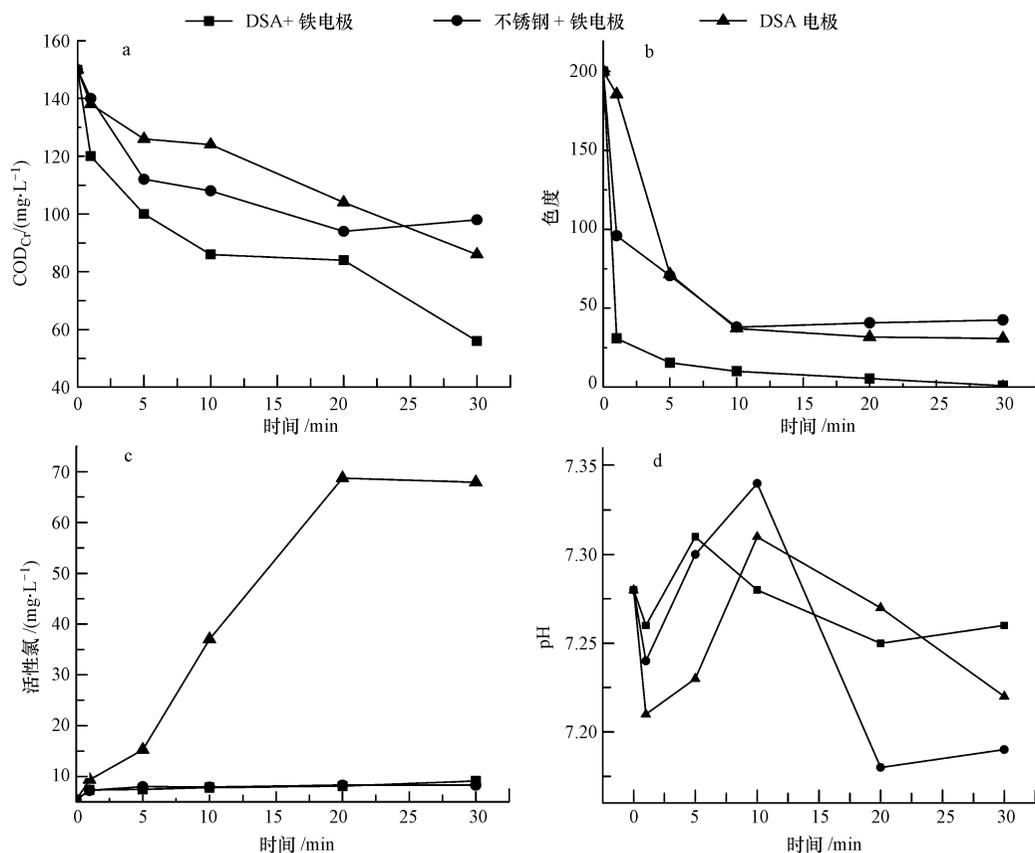
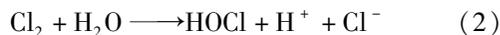
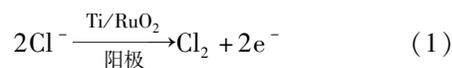


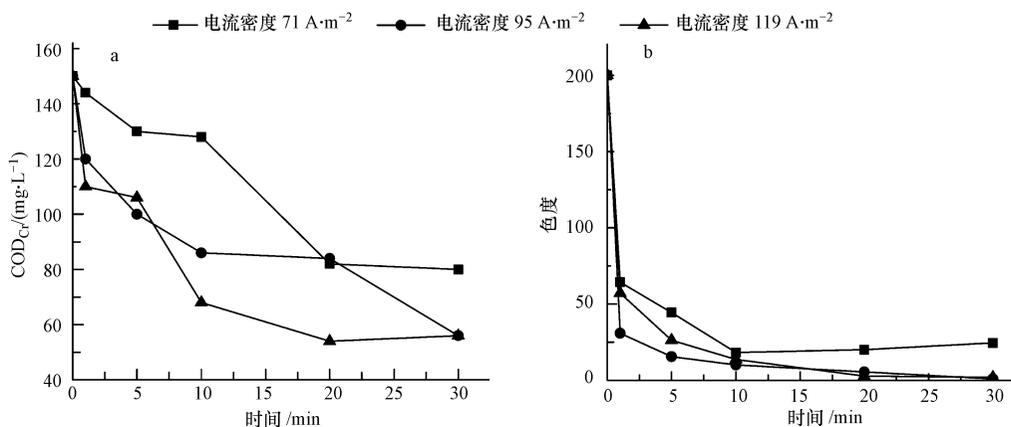
图 3 极板类型对电化学处理的影响(a. COD_{Cr}, b. 色度, c. 活性氯, d. pH)

Fig. 3 Effect of electrode materials on the electrochemical treatment (a. COD_{Cr}, b. color degree, c. active chlorine, d. pH)

3.2 电流密度对 DSA + 铁电极组合处理黄姜生化尾水效果的影响

从图 4a 可以看出, COD_{Cr} 去除率随着电流密度的增大而增大, 但当电流密度大于 95 A·m⁻² 时便不再有明显的变化. 当电流密度为 95 A·m⁻² 时即可达

到良好的脱色效果, 进一步增加电流密度对脱色效果的强化作用不明显(图 4b). 由图 4c 可知, 活性氯产量随着电流密度的增大而增大, 由此可以推断出, 较高活性氯的产生是导致高 COD_{Cr} 和色度去除率的主要原因. 但随着电流密度的增强, 阴极附近



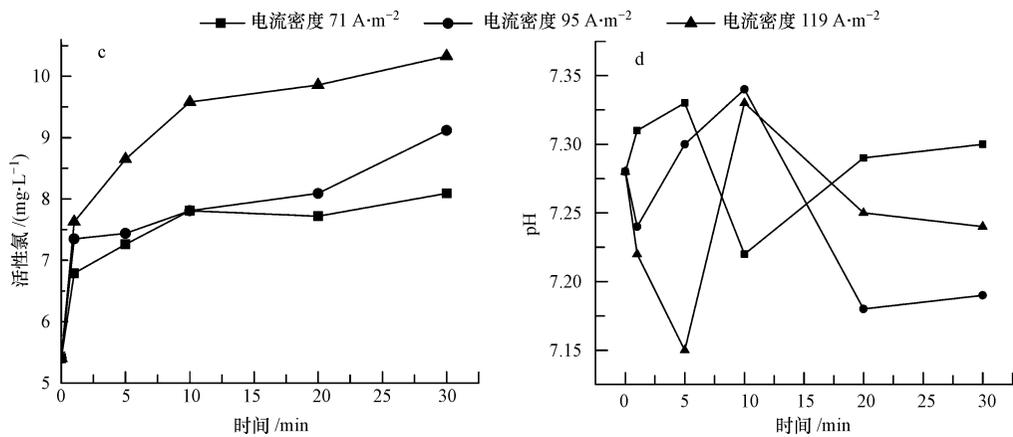


图4 电流密度对电化学处理的影响(a. COD_{Cr} , b. 色度, c. 活性氯, d. pH)

Fig. 4 Effect of current densities on the electrochemical treatment (a. COD_{Cr} , b. color degree, c. active chlorine, d. pH)

的 H^+ 浓度逐渐减小, 导致其周围 pH 要高于废水本体 pH, 从而在阴极表面形成铁的氧化物, 降低了电极的有效面积; 另一方面, 由于某些有机污染物具有很强的极性, 含有大量的亲水性基团, 使得絮凝剂的网捕卷扫作用弱化. 因此, 增加电流密度也不能将这些有机污染物完全去除. 不同电流密度处理过程中, 溶液 pH 值在 7.28 附近, 变化不大(图 4d).

3.3 初始 pH 对 DSA + 铁电极组合处理黄姜生化尾水效果的影响

研究发现, 当电流密度大于 $95 A \cdot m^{-2}$ 时, COD_{Cr} 、色度的去除率变化不大. 因此, 在电流密度 $95 A \cdot m^{-2}$ 条件下, 采用 DSA + 铁电极组合, 分别用 HNO_3 或 $NaOH$ 调节生化尾水初始 pH 为 5.00、7.28、9.00, 研究不同初始 pH 对电化学处理效果的影响. 由图 5 可以看出, 黄姜生化尾水在不同初始

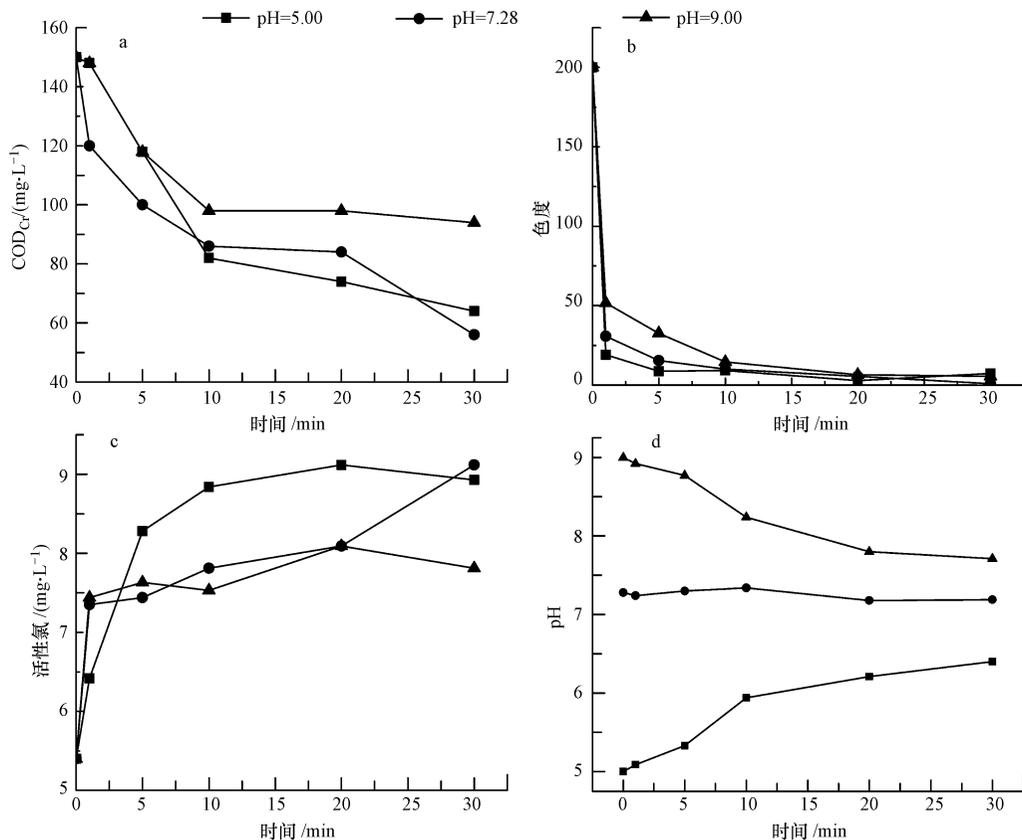


图5 初始 pH 对电化学处理效果的影响(a. COD_{Cr} , b. 色度, c. 活性氯, d. pH)

Fig. 5 Effect of initial pH on the electrochemical treatment (a. COD_{Cr} , b. color degree, c. active chlorine, d. pH)

pH 条件下经电化学反应处理后,都能达到很好的脱色效果;pH 在偏酸或者中性时, COD_{Cr} 去除率和活性氯产量好于碱性条件下.这是因为在酸性或中性条件下,没有足够的 OH^- 与 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 结合,使铁絮体带有多余电荷,能够吸附其周围的有机污染物.另外,活性氯在酸性溶液中以自由氯为主,在中性溶液中以次氯酸为主,在碱性溶液中以次氯酸根离子存在,而次氯酸的氧化性比次氯酸根强.上述原因使得废水中的有机污染物通过絮凝、吸附和氧化的协同作用得到去除.由图 5d 可知,溶液呈酸性时, H^+ 在阴极得电子生成 H_2 ,pH 逐渐升高;溶液呈碱性时, OH^- 在阳极放电产生 O_2 ,pH 逐渐降低.电化学反应过程中,pH 有朝向中性靠拢的趋势.

3.4 组分分析

图 6 记录了黄姜生化尾水经电化学反应后在 200 ~ 645 nm 处的 UV-Vis 吸收光谱的变化曲线.图

6a 中(电流密度 $95 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、初始 pH = 7.28),UV 在 290 nm 左右的吸收峰为活性氯的特征吸收峰(Xiao *et al.*, 2009),印证了图 3c 中 DSA 电极活性氯生成量较大的结果.DSA 和铁电极组合体系的活性氯产量也较高,但因为铁电极生成了大量的二价铁,二价铁和次氯酸发生了氧化反应,因此,DSA + 铁电极组合体系中没有出现活性氯的特征吸收峰.

有机物的分子量越大,水体的 UV_{254} 越高,相对分子质量大于 3000 的有机物是水中紫外吸收的主体(Edzwald, 1993).由图 6b 和图 6c 可知,DSA + 铁电极组合在电流密度 $95 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、pH = 7.28 时, UV_{254} 处的吸光度由 1.505 降至 0.169,说明对黄姜生化尾水中不饱和有机物有较好的去除效果.研究表明,紫外吸光度 UV_{254} 与 COD_{Cr} 具有显著的相关性(金伟等, 1997),这与实验过程中 COD_{Cr} 的降低相吻合.

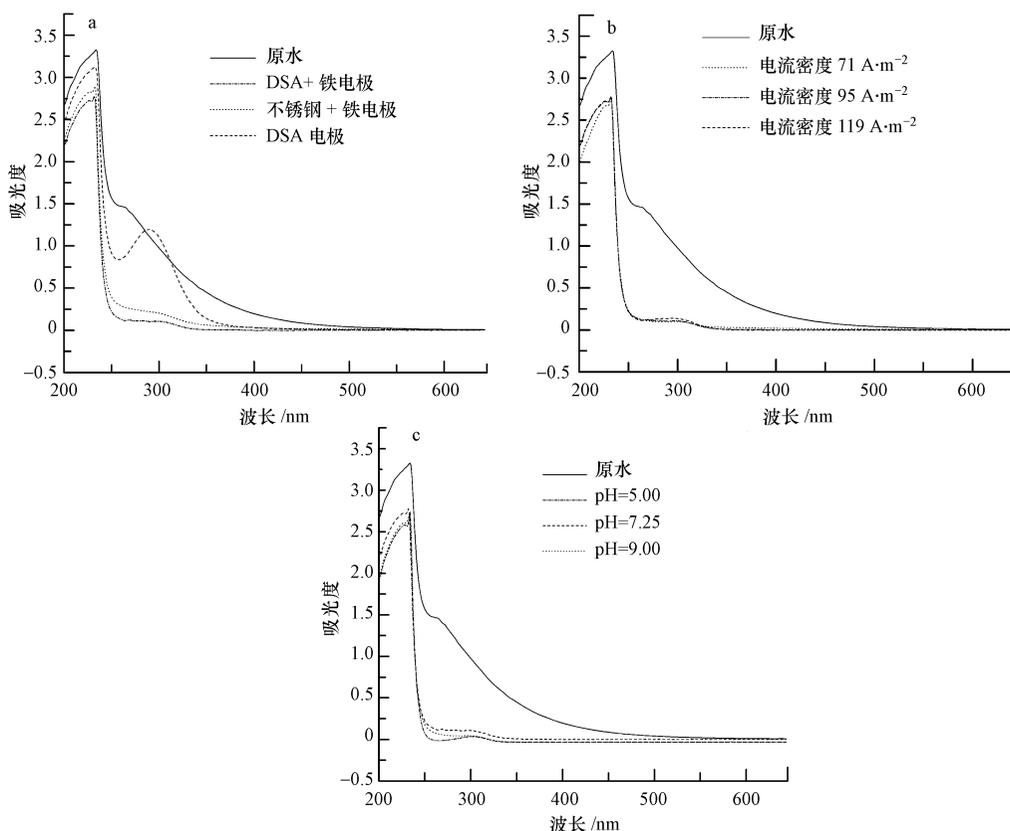


图 6 黄姜生化尾水经电化学反应后紫外可见光谱变化

Fig. 6 Variation of UV-Vis spectra of the water in the various treatment processes

从 3D-EEM 图谱可以看出,黄姜生化尾水分别在激发波长 E_x /发射波长 $E_m = 360 \text{ nm}/442 \text{ nm}$ 和 $E_x/E_m = 278 \text{ nm}/439 \text{ nm}$ 处有两处荧光峰,峰强分别为 3088 与 2005.说明经过生化处理的黄姜废水中

含有大量的可见区类富里酸和紫外区类富里酸荧光类有机物.经电化学反应,荧光的中心位置及荧光强度都有所改变,中心位置的变化说明有机物的组成发生了变化,荧光强度的降低说明有机污染物

得到了有效降解. 由图 7b 和 7c 可知, 采用 DSA + 铁电极组合对有机物的处理效果优于不锈钢 + 铁电极组合, 前者中心峰的位置为 $E_X/E_M = 242 \text{ nm}/388 \text{ nm}$, 峰强为 137, 后者两个荧光峰中心分别处在 $E_X/E_M = 324 \text{ nm}/404 \text{ nm}$ 和 $E_X/E_M = 254 \text{ nm}/432 \text{ nm}$ 位置, 峰强分别是 1060 和 1374, 与原水的中心峰相比发生了蓝移.

上述结果说明活性氯与腐殖质的聚合芳香结

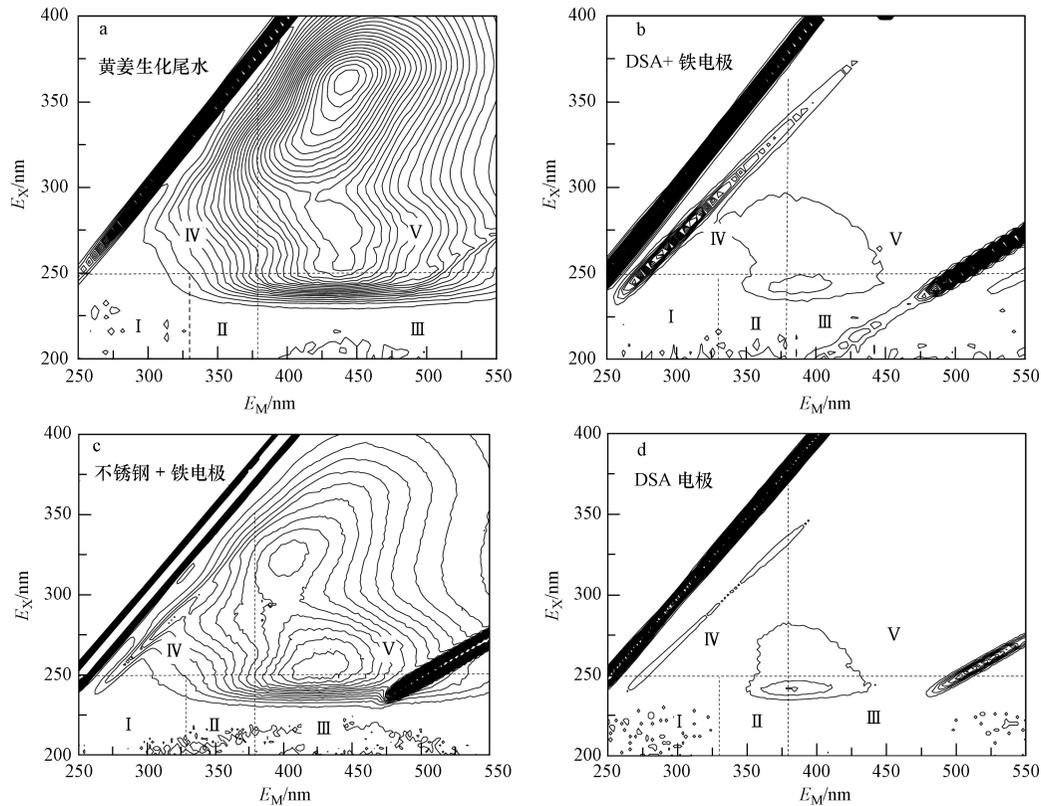


图 7 黄姜生化尾水经不同极板类型处理后三维荧光光谱变化 (电流密度 $95 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 初始 $\text{pH} = 7.28$)

Fig. 7 Variation of EEM under various treatment processes (current density $95 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, $\text{pH} = 7.28$)

对不同电流密度处理后黄姜生化尾水的表观分子量通过凝胶液相色谱系统进行测定, 凝胶液相色谱的峰位置和峰响应值分别对应溶液中部分有机物的分子量及浓度. 由图 8 可以看出, 原水中有有机物分子量基本集中在峰 1 处 (分子量 3996 Da), 经电化学处理后响应值明显降低, 且在电流密度为 $119 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 时峰 1 基本消失, 这说明黄姜生化尾水中的大分子有机物在电化学处理过程中通过氧化分解和混凝得以去除. 原水峰 2 处 (分子量 2314 Da), 经电化学处理后响应值略有降低, 说明该分子量附近的有机物通过电化学过程难以去除. 峰 3 (分子量 340 Da) 响应值的升高是由于原水中的大分子有机物氧化分解生成了小分子的物质, 随着电流密

构反应, 破坏其芳香结构, 降低芳香结构的聚合度, 减少了“ π ”电子含量, 从而破坏腐殖质的分子结构, 降低其分子量 (Świetlik *et al.*, 2004; Coble, 1996; Wolfe *et al.*, 2002). 图 7d 中心峰的位置为 $E_X/E_M = 242 \text{ nm}/382 \text{ nm}$, 峰强为 305, 说明经 DSA 电极处理后的黄姜生化尾水, 可见区类富里酸已基本全部去除, 紫外区类富里酸绝大部分被去除.

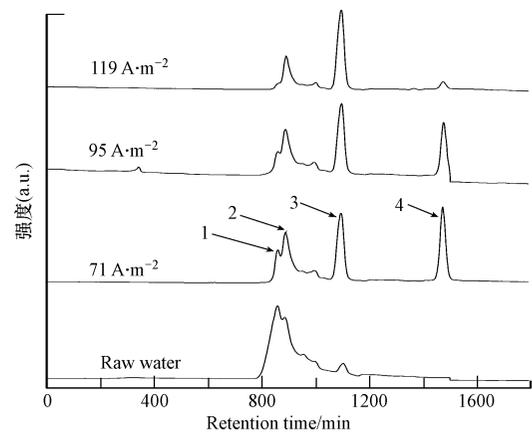


图 8 黄姜生化尾水经 DSA 和铁电极组合处理 30 min 后 GFC 谱图 (DSA + 铁电极, $\text{pH} = 7.28$)

Fig. 8 Variation of GFC spectra under various current densities for 30 min (DSA and iron electrode, $\text{pH} = 7.28$)

度增大,峰3的响应值基本没有发生变化,说明 DSA + 铁电极组合对该分子量的中间产物去除效果不明显. 峰4(分子量 21 Da)响应值随着电流密度的增强呈现先增高后降低的趋势,可能的原因是随着电流密度的增强,次氯酸的产量增加,该分子量的有机物被继续氧化分解. 上述结果说明电化学反应过程中,一部分大分子有机物通过吸附与混凝沉淀而被去除,一部分大分子有机物被氧化成小分子物质.

3.5 费用核算

选取处理效果较好的 DSA + 铁电极组合工艺,根据电化学反应器的电流密度及电压,结合 COD 去除率和反应器停留时间,可以计算出单位 COD_{Cr} 去除的处理成本,具体公式为:

$$h = U \cdot I \cdot t / (V \cdot c) \quad (3)$$

式中, h 为单位 COD_{Cr} 去除的处理成本(kW·h·g⁻¹), U 为反应器电压(V), I 为反应器电流(A), t 为停留时间(h), V 为反应器有效容积(L), c 为 COD_{Cr} 去除量(mg·L⁻¹).

本实验平均电压 $U = 5.4$ V, 电流密度 $95 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 对应的电流强度 $I = 0.5$ A, 停留时间 $t = 0.5$ h, 反应器有效容积 $V = 500$ mL, COD_{Cr} 去除量 $94 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 代入上述公式计算, 得出单位 COD_{Cr} 去除的处理成本为 $0.03 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$.

4 结论(Conclusions)

1) 采用 DSA 和铁电极组合, 电流密度为 $95 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、pH = 7.28 时, COD_{Cr} 去除率达到 62%, 色度去除率达到 99.5%, 处理效果优于采用不锈钢 + 铁电极组合和 DSA 电极过程.

2) DSA + 铁电极组合在最优条件下处理黄姜生化尾水 30 min 后, 有机物不饱和度降低, 可见区类富里酸彻底去除, 紫外区类富里酸基本去除.

3) 电化学处理黄姜生化尾水可充分利用 DSA 电极对 Cl⁻ 具有很高催化活性, 结合黄姜生化尾水高盐分的特点, 原位生成活性氯并协同电混凝与阳极氧化过程, 协同去除废水中的有机污染物.

责任作者简介: 赵旭, 男, 中国科学院生态环境研究中心副研究员, 主要从事光电化学水污染控制方面的研究工作. E-mail: zhaoxu@rcees.ac.cn.

参考文献(References):

- Coble P G. 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 51: 325-346
- Edzwald J K. 1993. Coagulation in drinking water treatment: Particles, organics and coagulants [J]. *Water Science & Technology*, 27(11): 21-35
- 黄燕霞. 2004. 薯蓣皂素生产工艺的研究进展 [J]. *上海中医药杂志*, 38(4): 56-58
- 金伟, 范瑾初. 1997. 紫外吸光值 (UV₂₅₄) 作为有机物替代参数的探讨 [J]. *工业水处理*, 17(6): 30-33
- Lee J K, Lee K R, Hong S H, et al. 2002. Residual chlorine distribution and disinfection during electrochemical removal of dilute ammonia from an aqueous solution [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 35(3): 285-289
- Panizza M, Bocca C, Cerisola G. 2000. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants [J]. *Water Research*, 34(9): 2601-2605
- 宋发军. 2002. 甾体药物源植物薯蓣属植物中薯蓣皂甙元的研究及生产状况 [J]. *天然产物研究与开发*, 14(3): 89
- Świetlik J, Sikorska E. 2004. Application of fluorescence spectroscopy in the studies of natural organic matter fractions reactivity with chlorine dioxide and ozone [J]. *Water Research*, 38(17): 3791-3799
- Wolfe A P, Kaushal S S, Fulton J R, MKnight D M. 2002. Spectrofluorescence of sediment humic substances and historical changes of lacustrine organic matter in response to nutrient enrichment [J]. *Environmental Science & Technology*, 36(15): 3217-3223
- Xiao S H, Qu J H, Zhao X, et al. 2009. Electrochemical process combined with UV light irradiation for synergistic degradation of ammonia in chloride-containing solutions [J]. *Water Research*, 43(5): 1432-1440
- Yang C H, Lee C C, Wen T C. 2000. Hypochlorite generation on Ru-Pt binary oxide for treatment of dye wastewater [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30: 1043-1051
- Zhao H Z, Cheng P, Zhao B. 2008. Yellow ginger processing wastewater treatment by a hybrid biological process [J]. *Process Biochemistry*, 43(12): 1427-1431