

面向微污染水处理的三重功能电催化炭膜制备及性能

於芳朋¹, 潘宗林^{1,2}, 李琳¹, 宋成文², 王同华^{1,*}

(1. 大连理工大学 化工学院, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 大连海事大学 环境科学与工程学院, 辽宁 大连 116026)

摘要: 以椰壳活性炭为原料, 设计制备一种具有吸附、电催化氧化、膜过滤三重功能的电催化炭膜 (TCM), 通过调节原料配比、炭化温度以及原料活性炭的粒径实现对 TCM 性能的调控。采用 SEM、XRD、拉曼和氮吸附等技术对 TCM 的形貌与结构进行表征, 并以 TCM 为阳极构建电催化膜反应器 (ECMR), 考察其水处理性能。结果表明, TCM 具有发达的孔道结构和较高的比表面积, 整体呈现出大孔-介孔-微孔的多级孔道结构, 并具有良好的机械强度与导电性; 改变活性炭的粒径可以有效调控 TCM 的孔道结构。TCM 对水中微污染有机物和重金属离子均具有较高的吸附量; 在外加 2 V 电压电场下, 对水中亚铁氰化钾的氧化率为 98.4%, 表现出良好的电催化氧化活性; 在低压电场的作用下处理真实微污染水时, 炭膜的三重功能协同作用使其展现出优异的综合处理性能, 其中 COD、UV₂₅₄、浊度以及细菌的去除率分别达到了 94.3%、90.5%、96.3% 和 100%, 重金属离子几乎完全去除, 出水水质得到显著地改善, 并且水渗透通量有所提升, 具有良好的抗污染性能。

关键词: 三重功能电催化炭膜; 电催化膜反应器; 有机物; 微污染水

文章编号: 1007-8827(2022)03-0615-10

中图分类号: TQ127.1[†]

文献标识码: A

1 前言

水源的微污染问题一直是社会各界关注的热点, 传统的水处理技术存在一定的局限性, 需要对微污染水源进行深度处理^[1]。为了有效去除水源中的微污染物, 专家学者们相继开发了多种深度处理技术, 其中膜分离技术作为一种高效节能、绿色环保的新型分离技术, 可以有效去除水中的微污染物, 净化水质^[2]。纳滤与反渗透几乎可以去除水中所有的污染物, 但存在通量低、操作压力高等问题^[3]; 超滤与微滤的渗透阻力小、通量高^[4], 但膜孔尺寸较大, 无法有效去除水中的小分子有机物和重金属离子。

为了解决这些问题, 学者们尝试将膜分离与吸附或高级氧化进行耦合, 提高微滤或超滤膜处理微污染水的能力^[5, 6]。吸附能通过分子间力或化学键有效去除小分子有机物和重金属离子^[7, 8]。Zhou 等^[9]在微滤 PVDF 膜表面负载了埃罗石纳米管, 成功制备了一种具有吸附性的多功能滤膜, 既能有效分离油, 又可以选择性去除水中的

染料和金属离子。高级氧化能产生活性物质(如自由基), 可将有机污染物降解或矿化^[10]。Fan 等^[11]制备了一种 CNTs/Al₂O₃ 膜, 在 1.5 V 电压下苯酚被电催化降解, 苯酚去除率显著提升; Pan 等^[12-14]制备了一种具有优异的导电性和渗透性能的煤基炭膜, 可实现“膜”“电极”一体化, 在 2 V 电压下对双酚 A、罗丹明 B、苯酚等污染物皆具有优异的处理性能。然而, 这些耦合技术仍存在一些问題: 膜耦合吸附技术虽然可以吸附水中小分子有机物和重金属离子, 但无法将有机物降解; 膜耦合高级氧化技术能够在线降解有机污染物, 但对于重金属离子的处理效果欠佳, 仍然需要添加活性炭吸附单元, 形成如超滤-臭氧活性炭等集成技术。因此, 针对成分复杂的微污染水体, 设计构建吸附、电催化氧化和膜过滤三重功能于一体的膜材料与膜分离技术将有效地简化微污染水的处理工艺, 实现微污染水源的高效深度处理。

活性炭是一种孔隙结构发达、比表面积高、吸附性能强的材料, 被广泛应用于水源的深度处

收稿日期: 2021-06-08; 修回日期: 2021-07-22

通讯作者: 王同华, 教授. E-mail: wangth@dut.edu.cn

作者简介: 於芳朋, 硕士研究生. E-mail: 13500749952@163.com

理^[15,16]。同时,活性炭是一种典型的炭材料,具有良好的导电性。作者以活性炭为原料设计制备多孔导电炭膜,通过研究炭膜的结构性能,分析其吸附、膜过滤、电催化氧化等三重功能。最后以真实的微污染水为研究对象,考察其对微污染水的处理性能,分析其水处理作用机理,实现在微污染水处理中的应用。

2 实验

2.1 原料

椰壳活性炭(AC),工业级,购自潍坊市力特复合材料有限公司;羧甲基纤维素(CMC),工业级,购自山东华炭环保科技有限公司;苯并噁嗪树脂(BR),工业级,购自四川东材科技集团股份有限公司;亚铁氰化钾、铁氰化钾、硫酸钠,均为分析纯,购自天津光复化学试剂公司;罗丹明 B,分析纯,购自天津博迪化工股份有限公司;双酚 A,分析纯,购自天津市光复精细化工研究所;扑热息痛,分析纯,购自河北瑞药生物科技有限公司;苯酚、硝酸铅、硝酸锌、硝酸镍、硝酸铜均为分析纯,购自天津大茂试剂厂;微污染水取自大连市凌水河。

2.2 TCM 的制备

将活性炭、CMC 以及 BR 充分混合,经过练泥、成型后可得管式前驱体膜,室温下干燥后置于炭化炉中炭化。炭化工艺为:在氮气氛围下,以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率从室温升至 $750\sim 1\ 050\text{ }^{\circ}\text{C}$,恒温 30 min 后自然降温。

2.3 TCM 的表征方法

炭膜的孔径分布采用气体泡压法测试,并根据文献中的方法计算其平均孔径^[17];使用 Autosorb-iQ2 型全自动气体吸附分析仪测试 TCM 的 N_2 吸附/脱附曲线,并据此计算其比表面积与微介孔孔径分布等;使用 YHKC-2A 型颗粒强度测试仪表征炭膜的机械强度($\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$);使用 RST-9 型四探针电阻率仪测试炭膜的电阻率($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$);TCM 的电化学性能在 CHI660E 型电化学工作站测试,TCM、钛片以及饱和甘汞电极分别为工作电极、对电极、参比电极,电解质溶液为含有 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸钠、 $0.005\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚铁氰化钾和 $0.005\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 铁氰化钾的水溶液:CV 曲线的电压窗口为 $-0.2\sim 0.8\text{ V}$,扫速为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$;CA 曲线的

初始电压为 1.0 V ,测试时间为 $3\ 600\text{ s}$ 。

2.4 TCM 的水处理方法

TCM 的外径与内径分别为 9.5 与 6.0 mm ,有效长度为 60 mm 。以 TCM 为阳极,环形钛片为阴极,构建图 1 所示电催化膜反应器(ECMR)。TCM 的纯水通量与水处理实验在 ECMR 中进行,液体流速均为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。苯酚、扑热息痛、双酚 A、罗丹明 B 的溶液浓度分别为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,每 1 h 接取一次渗透液,处理时间为 15 h;使用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别配制金属离子浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,渗透液泵回原液,处理 24 h 后从原液槽中取样测试离子浓度。

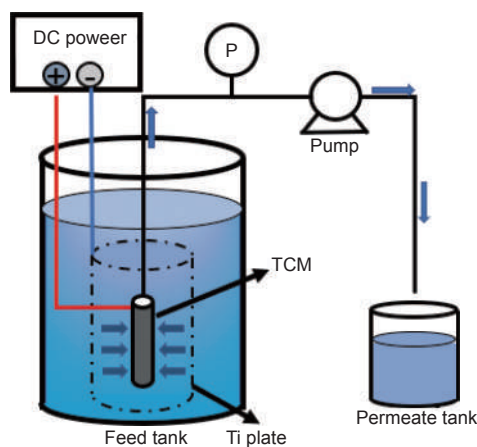


图 1 电催化膜反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ECMR.

渗透通量计算公式为:

$$P = \frac{V \times 3.6 \times 10^9}{t \times S \times \Delta P} \quad (1)$$

式中, P 为渗透系数($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$); V 为收集的渗透液体积(mL); t 为渗透时间(s); S 为炭膜的有效面积(cm^2); ΔP 为跨膜压差(Pa)。

采用紫外可见分光光度计(TU-1810,北京普析通用仪器),测试水溶液中有有机物以及铁氰化钾的浓度;采用 AFG 型火焰原子吸收光谱(TAS-990super)测试溶液中重金属离子的浓度;采用哈希 COD 分析仪(HACH DR6000)检测 COD 浓度;采用哈希台式浊度仪(2100AN)进行检测浊度;水中细菌数的测定采用平板计数技术测定。

3 结果与讨论

3.1 TCM 的制备与性能调控

CMC 作为成型剂,其添加量固定为 10%;BR 是一种热固性树脂,其主要的作用是高温粘结,其在 200 °C 左右会发生交联固化反应^[18]。活性炭在加热时自身没有黏结性,需要加入炭化后具有较高机械强度的树脂,因此其添加量对 TCM 的机械强度具有较大影响。

图 2 是不同 BR 添加量 TCM 的机械强度与电阻率。未添加 BR 时,炭化后 TCM 几乎不能成型,其机械强度仅为 3.3 N·cm⁻¹,电阻率高达 150.6 mΩ·cm;随着 BR 添加量的增加,TCM 的机械强度逐渐增加,电阻率逐渐降低,表明 BR 的加入会提升 TCM 的机械强度与导电性。从表 1 可以看出,TCM 的平均孔径、孔隙率、纯水通量以及碘值皆随着 BR 添加量的增加有所下降。BR 作为黏结剂,炭化后具有较高的残炭量,其添加量增加使得活性炭颗粒粘结的更好且膜孔更加

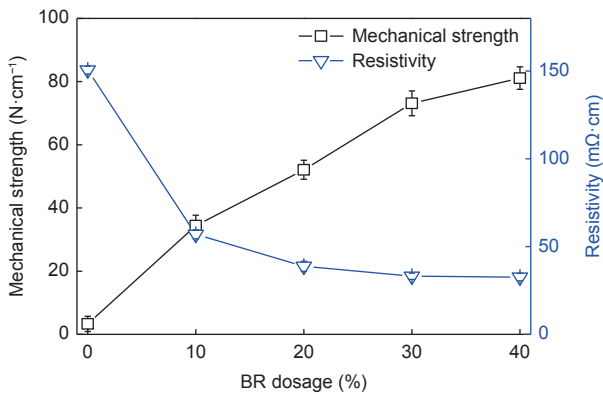


图 2 不同 BR 添加量 TCMs 的机械强度与电阻率
Fig. 2 Mechanical strength and resistivity of TCMs with different BR dosages.

表 1 不同 BR 添加量 TCMs 的孔结构性能与碘值

Table 1 Pore structure and Iodine absorb of TCMs with different BR dosages.

BR dosage	Average pore size/ μm	Porosity	Water flux ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$)	Iodine absorb/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
0%	-	-	-	803.2
10%	-	62.7%	11431	696.9
20%	1.19	60.5%	9931	585.7
30%	1.08	58.7%	9448	526.7
40%	1.00	58.3%	9012	342.1

致密,因此 TCM 的机械强度与导电性逐渐增加,其平均孔径与纯水通量逐渐下降;同时 BR 添加量的增加导致活性炭占比的降低,且 BR 交联固化过程中可能堵塞活性炭的部分孔结构,因此 TCM 的碘值会逐渐下降。当 BR 添加量从 30% 增加到 40% 时,TCM 的机械强度与导电性的增加幅度较小,但碘值的下降非常明显,表明微孔结构损失较为严重,因此选择 BR 的最佳添加量为 30%。

图 3 是不同炭化温度下 TCM 的机械强度与电阻率。随着炭化温度的上升,炭膜的机械强度从 62.7 N·cm⁻¹ 上升至 75.2 N·cm⁻¹,电阻率从 215.6 mΩ·cm 降低至 43.4 mΩ·cm。TCM 的电阻率明显下降,这是因为炭化温度的升高对碳微晶的生长有明显的促进作用^[19, 20],形成更多的导电通道促进 TCM 导电性的提升。

从表 2 可知,炭化温度的上升会提升 TCM 的平均孔径、孔隙率、纯水通量以及碘值。这是因为炭化温度上升导致黏结剂 BR 以及成型剂

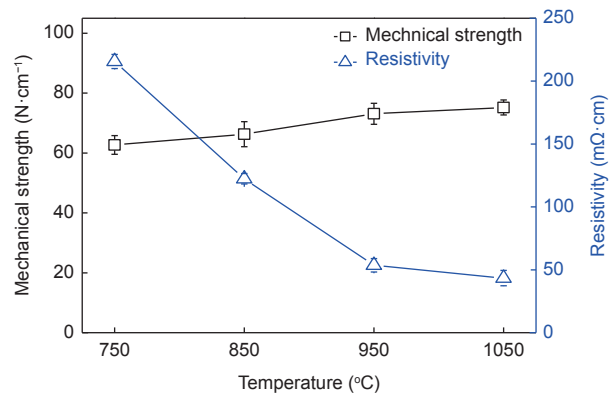


图 3 不同炭化温度 TCMs 的机械强度与电阻率

Fig. 3 Mechanical strength and resistivity of TCMs at different carbonization temperatures.

表 2 不同炭化温度 TCMs 的孔结构性能与碘值

Table 2 Pore structure and Iodine absorb of TCMs at different carbonization temperatures.

Temperature (°C)	Average pore size (μm)	Porosity	Water flux ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$)	Iodine absorb ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
750	0.99	56.6%	9118	474.2
850	1.03	57.0%	9283	481.0
950	1.08	58.7%	9448	526.7
1050	1.12	59.4%	9899	551.4

CMC 继续失重,使得由炭颗粒堆积而成的膜孔尺寸增大,孔隙率与平均孔径提升,从而使得纯水通量提升;炭化过程中活性炭几乎不失重,BR 与 CMC 的失重导致活性炭占比的提升,使得碘值的增加。当炭化温度从 950 °C 增加至 1 050 °C 时,TCM 的各项性能增加幅度减缓,因此综合考虑 TCM 的导电性、机械强度和生产成本等因素,950 °C 为最佳炭化温度。

为了考察活性炭的粒径对 TCM 性能的影响,将活性炭分别球磨不同时间,得到的活性炭平均粒径分别为 37.9、25.5、14.1、6.8 μm ,将其所制得的炭膜分别记为 TCM-1、TCM-2、TCM-3、TCM-4。

图 4 是不同粒径活性炭制得 TCM 的表面和断面 SEM 照片。两种 TCM 的表面都比较平整,没有明显的大孔结构存在;从断面图可以看出,TCM 的膜孔由炭颗粒堆积而成,且 TCM-4 的孔隙更加致密,膜孔更小。为了进一步表征不同粒径活性炭制得 TCM 的膜孔尺寸,进行了孔径分布测试。图 5 为 TCM 的孔径分布图,表 3 是其孔结构性能数据与碘值。随着活性炭粒径的降低,炭膜的孔径分布变窄,其平均孔径从 1.08 μm 降低至 0.54 μm ,这是因为 TCM 的膜孔由炭颗粒堆积而成,表明改变活性炭的粒径可以有效调节 TCM 的膜孔尺寸。TCM 的孔隙率略微下降而纯

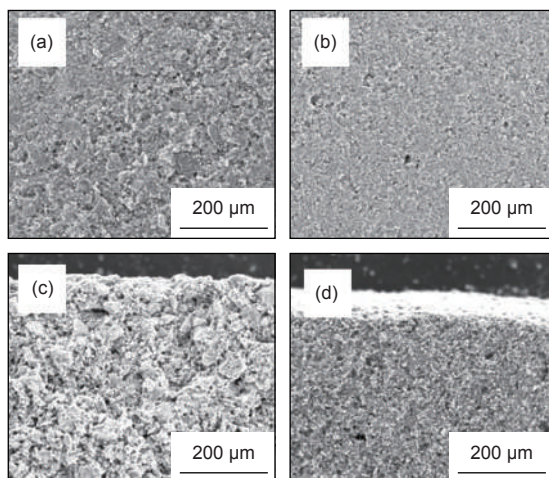


图 4 不同粒径活性炭制得 TCMs 的 SEM 照片:(a, c)TCM-1 的表面和断面;(b, d)TCM-4 的表面和断面

Fig. 4 SEM images of TCMs prepared by AC with different particle sizes: (a, c) surface and section of TCM-1; (b, d) surface and section of TCM-4.

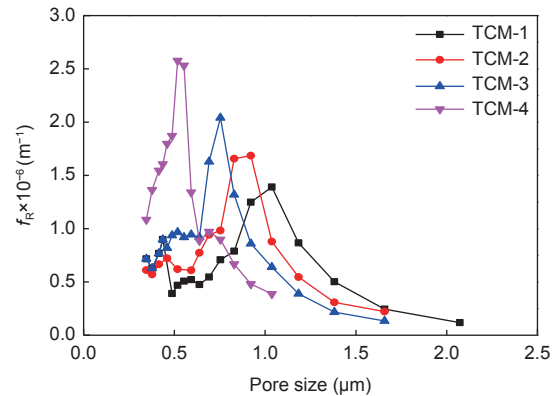


图 5 不同粒径活性炭制得 TCMs 的孔径分布

Fig. 5 Pore size distributions of TCMs prepared by AC with different particle sizes.

表 3 不同粒径活性炭制得 TCMs 的孔结构性能与碘值

Table 3 Pore structure and Iodine absorb of TCMs prepared by AC with different particle sizes.

Sample	Average pore size (μm)	Porosity	Water flux ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$)	Iodine absorb ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
TCM-1	1.08	58.7%	9448	526.7
TCM-2	0.87	58.4%	5923	480.9
TCM-3	0.75	58.2%	5073	483.8
TCM-4	0.54	57.9%	1536	461.5

水通量大幅降低,这主要归因于 TCM 中通孔量的减少。活性炭的粒径降低后,相应的活性炭颗粒数增加,而黏结剂 BR 的添加量不变,导致活性炭颗粒的黏结性降低,因此 TCM 的机械强度与导电性有所降低(图 6)。同时,小粒径活性炭颗粒被交联固化后的 BR 包裹,孔结构更容易被堵塞,导致 TCM 碘值的降低。

3.2 TCM 的结构分析

图 7 是 TCM 的拉曼光谱与 XRD 谱图,并与

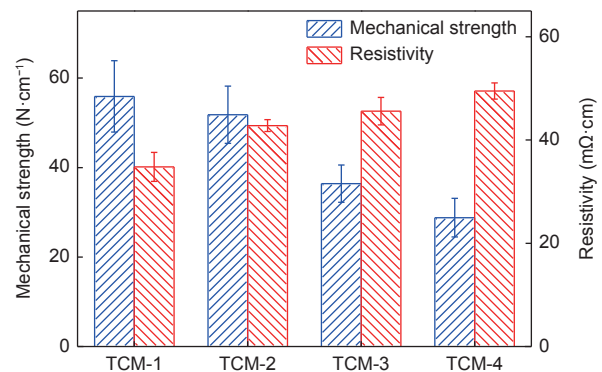


图 6 不同粒径活性炭制得 TCM 的机械强度与电阻率

Fig. 6 Mechanical strength and resistivity of TCMs prepared by AC with different particle sizes.

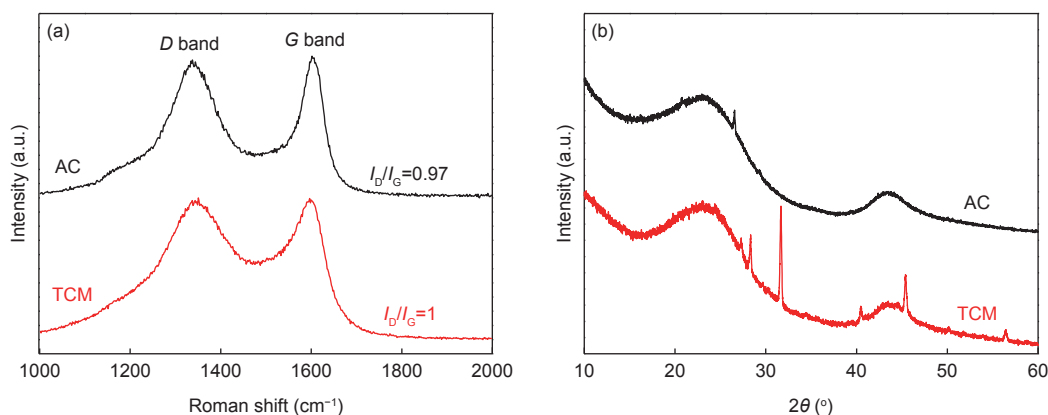


图7 活性炭与TCM的(a)拉曼光谱与(b)XRD谱图

Fig. 7 (a) Raman spectra and (b) XRD spectra of AC and TCM.

活性炭作对比分析。由图7a可知,活性炭与TCM的拉曼光谱均包含两个明显的特征峰: D峰和G峰,分别代表炭的无序结构和石墨结构。二者的D峰与G峰皆存在明显重叠,表明活性炭与TCM皆为无定型炭结构;TCM的 I_D/I_G 值略高于原料活性炭,表明加入添加剂使得TCM的炭结构更加无序。从两种材料的XRD谱图(图7b)可以进一步验证其为无定型炭结构。两者均包含两个碳微晶的特征峰:(002)面衍射峰和(100)面衍射峰,且峰形几乎完全相同,其中TCM的XRD谱图出现较多杂峰是原料中的CMC造成。

N_2 吸附/脱附测试是研究多孔材料微介孔结构最常用的方法之一。从 N_2 吸附/脱附等温线(图8a)可以看出,活性炭与TCM的氮吸附等温线类似于I型等温线,表明活性炭与TCM皆具有丰富的微孔结构;图8b是其微介孔孔径分布图,二者的孔径分布都为0.5~1.5 nm以及2~10 nm左右。从孔结构性能数据表(表4)可以看出,尽管相比于原料AC,TCM的吸附量/孔结构有所下降,但仍能保持较高水平,具有发达的微孔和介孔结构,其比表面积为 $517.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔容为 $0.309 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。综合可知,该炭膜同时具有颗粒堆

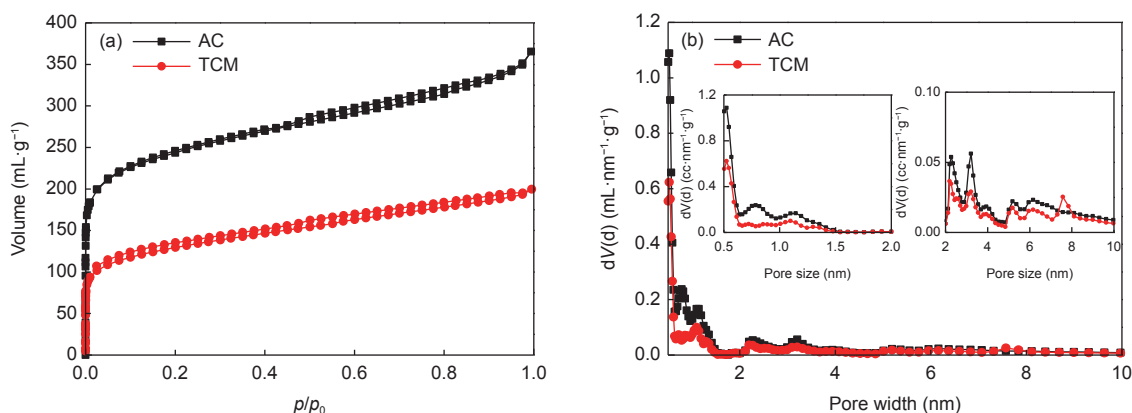
图8 活性炭与TCM的(a) N_2 吸附/脱附等温线与(b)微介孔孔径分布(DFT)Fig. 8 (a) N_2 adsorption/desorption isotherm and (b) micropore and mesopore size distribution (DFT) of AC and TCM.

表4 AC与TCM的微介孔结构性能

Table 4 Micropore and mesopore structure properties of AC and TCM.

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
AC	860.8	574.3	0.677	0.388	0.295
TCM	517.7	312.4	0.309	0.223	0.120

积的微米级膜孔和活性炭颗粒上的微介孔,整体呈现大孔-介孔-微孔的多级孔道结构。

3.3 TCM 的水处理性能分析

3.3.1 TCM 的吸附性能

图 9a 是 TCM 对 4 种有机物的穿透曲线。在前 1 h, TCM 对有机物的去除率都高达 100%,随着处理时间的增加,有机物逐渐开始穿透;有机物的分子量越大(罗丹明 B>双酚 A>扑热息痛>苯酚),其穿透时间越短。这是因为 TCM 对分子量大的有机物吸附量较低,对分子量小的有机物的吸附量则相对较高。TCM 对罗丹明 B、双酚 A、扑热息痛、苯酚的吸附量分别为 10.6、26.5、43.8、59.6 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。TCM 也具有重金属离子吸附性能,图 9b 是 TCM 对不同重金属离子的吸附量,铅、铜、镍、锌 4 种金属离子的吸附量分别为 7.6、4.6、2.2、3.3 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。TCM 对水中有机物与重金属离子的去除主要归因于其发达的多级孔

道结构与高比表面积。

3.3.2 TCM 的电催化氧化性能

通过 CV 测试表征 TCM 的电催化氧化性能。图 10a 是 TCM 在不同溶液中的 CV 曲线。在 Na_2SO_4 溶液中,炭膜的 CV 曲线没有氧化还原峰,而添加铁氰化钾与亚铁氰化钾后,其 CV 曲线出现较为明显的氧化还原峰,表明 TCM 对 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 具有较好的氧化还原特性。

所制炭膜比表面积较大,对常见典型有机污染物均具有较强的吸附性能,采用典型有机物作研究对象难以体现其电催化氧化活性。亚铁氰化钾是一种典型的分子探针,常被用于表征电极材料的电催化氧化性能^[21, 22]。并且,亚铁氰化钾不易被微孔吸附,能够排除吸附作用的干扰,因此用于表征炭膜在电场作用下的电催化氧化活性。选择浓度为 $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚铁氰化钾溶液进行处理。图 10b 内嵌图是原液与加 2 V 电压下

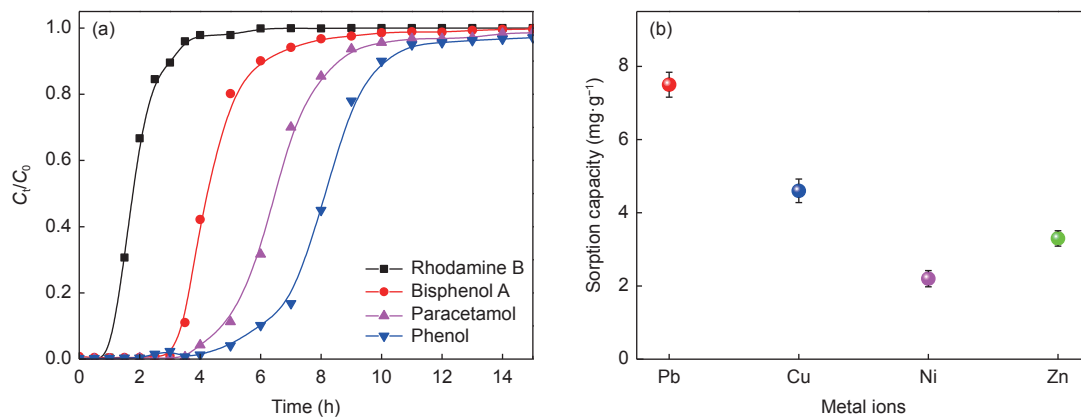


图 9 (a) 有机物的穿透曲线(C_0 : $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), (b) 金属离子在 TCM 上的吸附量
Fig. 9 (a) Breakthrough curve of organics (C_0 : $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and (b) sorption capacity of metal ions on TCM.

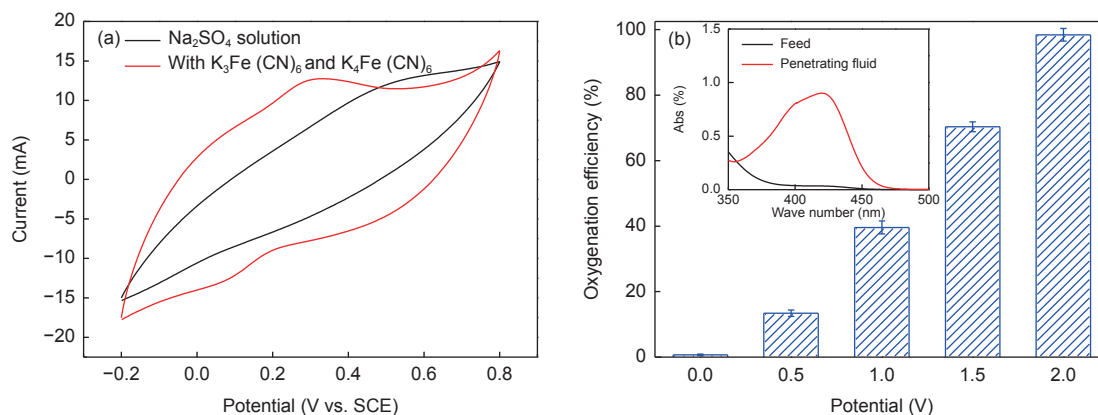


图 10 (a) TCM 的 CV 曲线, (b) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的氧化率(C_0 : $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 内嵌图为原液与渗透液的紫外吸收光谱
Fig. 10 (a) CV curve of TCM, (b) oxidation efficiency of $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (C_0 : $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), inset graph is the UV absorption spectrum of the feed and the penetrating fluid.

渗透液的紫外吸收光谱, 渗透液在 420 nm 处出现了明显的吸收峰, 表明亚铁氰化钾在 TCM 上被氧化成铁氰化钾。图 10b 是不同电压下渗透液中亚铁氰化钾的氧化率, 随着电压的增加, 亚铁氰化钾的氧化率逐渐增加, 其氧化率从 0% 逐渐增加到 98.4%, 这是因为 Fe^{2+} 在 TCM 上被直接氧化成 Fe^{3+} , 电流随着电压的升高逐渐增加, 使得被氧化的 Fe^{2+} 的量增加。上述结果表明, TCM 具有较好的电催化氧化活性。

3.3.3 ECMR 中 TCM 的传质速率

相比于传统电化学氧化的反应过程(静态模式, Batch mode), 在电场强化的膜过滤过程中, 污染物的电催化氧化反应是在流通模式(Flow-through mode)下发生的。为了研究在外加电场作用下 TCM 的膜过滤过程中, 其内部电极由静态模式向流通模式转化对其电催化氧化动力学产生的影响, 进行了计时电流法测试(CA)。图 11 是 TCM 在静态模式与流通模式下的 CA 曲线。在反应开始初期, 两种模式下 CA 曲线的电流强度均较高, 随后均快速降低, 这主要是因为电化学扩散层的扩展^[23]。随着反应进行, CA 曲线的电流值下降速率逐渐减慢, 最终达到一个稳定值, 流通模式下的稳定电流值较高, 表明在流通模式下体系的传质速率更高, 即膜过滤过程可以有效提升系统的传质速率。

3.3.4 微污染水处理性能

微污染水取自大连市凌水河, 以 COD、浊度、 UV_{254} 、细菌数以及重金属离子(铅、铜、锌、镍)作为水质分析指标。原液中 COD、浊度、

UV_{254} 以及细菌数分别为 $83\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 8.2 NTU 、 0.3% 、 $13\text{ cfu}\cdot\text{mL}^{-1}$, 四种重金属离子的浓度皆低于检出限, 为了分析 TCM 对真实水体中重金属离子的去除性能, 向该水样中加入了 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} ^[24]。图 12a 是不同电压条件下, 渗透液中各项指标的去除率。在 0 V 电压下, COD、 UV_{254} 、浊度、细菌以及重金属离子的去除率皆较高, 这是因为炭膜的平均孔径为 $1.08\text{ }\mu\text{m}$, 可以有效截留水中的悬浮颗粒物、细菌、藻类等物质(细菌的直径为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$, 悬浮颗粒物的直径为 $0.1\text{ }\mu\text{m}$), 同时其较高的比表面积可以吸附水中的溶解性有机物以及重金属离子。在 2 V 电压下, COD、 UV_{254} 、细菌的去除率明显提升, 这主要是因为氧化作用使得有机物被降解, 细菌、藻类等失活^[25]; 同时重金属离子的

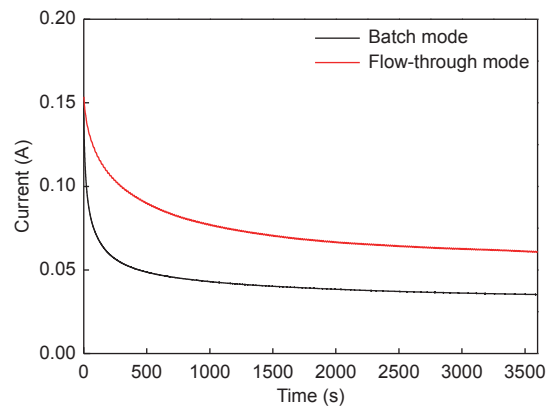


图 11 TCM 在静态与流通模式下的计时电流法测试曲线
Fig. 11 Chronoamperometry measurements of TCM in batch mode and flow-through mode.

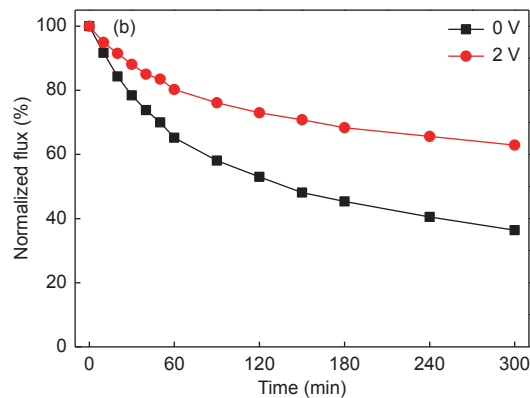
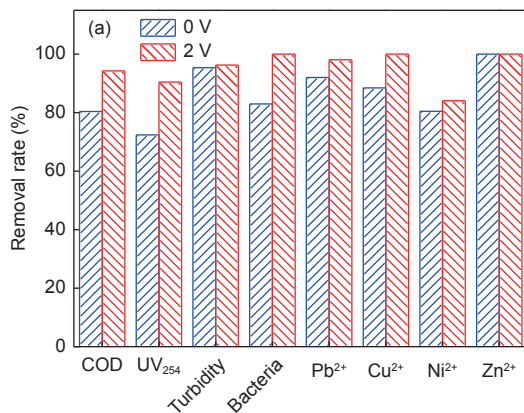


图 12 不同电压下(a)渗透液中 COD、浊度、 UV_{254} 、细菌以及重金属离子的去除率;(b)渗透通量随时间的变化
Fig. 12 (a) Removal rate of COD, turbidity, UV_{254} , bacterial and heavy metal ions in the penetrating fluid and (b) the relation of permeability flux with time under different voltages.

去除率也明显提升,因为这些离子在向炭膜表面迁移的过程中,会受到一个反向电场力^[26]。从图 12b 可以看出,在未加电场时,随着处理时间的增加,膜的通量明显下降,但在 2 V 电压下炭膜渗透通量有所提升,表明此时炭膜具有较好的抗污染性能。

3.3.5 三重功能协同作用机理

图 13 为 TCM 处理微污染水的机理示意

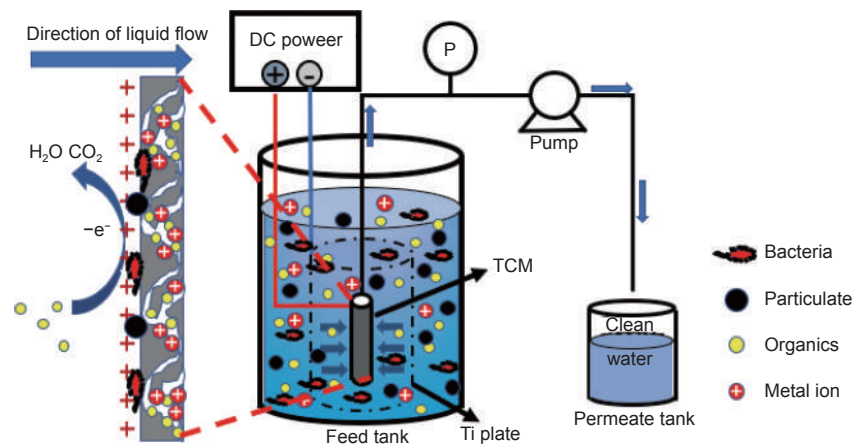


图 13 TCM 处理微污染水的机理示意图

Fig. 13 Schematic diagram of the mechanism of micro-polluted water treatment with TCM.

4 结论

以市售的椰壳粉末活性炭为原料成功制备具有良好的导电性能和发达的多级孔道结构的三重功能电催化炭膜。BR 的加入能提升炭膜的机械强度与导电性,但添加量较高时会降低微孔保持率;炭化温度升高会改善炭膜的导电性,当 BR 添加量为 30%、炭化温度为 950 °C 时制得的炭膜综合性能最优,调节活性炭粒径可以有效调控炭膜的膜孔尺寸。

TCM 有良好的吸附和电催化氧化性能:对水中的有机污染物和重金属离子展现出良好的吸附效果;在 2 V 外加电场条件下,对水中亚铁氰化钾的氧化率高达 98.4%,在此条件下处理真实微污染水时,炭膜的三重功能协同作用,对水中 COD、UV₂₅₄、浊度、细菌以及重金属离子都具有优异的去效率,同时其渗透通量明显提升,展现出良好的抗污染性能。

参考文献

[1] 刘春花. 微污染水源水处理技术研究进展和对策分析[J]. 环境与

图。在 ECMR 运行过程中,TCM 的吸附、膜过滤、电催化氧化三重功能协同作用:膜过滤可有效截留水中尺寸较大的颗粒物、细菌和藻类等,同时能够提升电化学系统的传质速率;溶解性有机物与重金属离子可通过吸附作用被富集在 TCM 上;电催化氧化功能可以在线降解有机污染物,并且使藻类与细菌等物质失活,从而减轻了膜污染现象。

发展, 2018, 30(11): 83-84.

(Liu Chun-hua. Research progress and countermeasure analysis of micro polluted source water treatment technology[J]. Environment and Development, 2018, 30(11): 83-84.)

[2] 张玲玲, 顾平. 微滤和超滤膜技术处理微污染水源水的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2008, 28(5): 103-109.

(Zhang Ling-ling, Gu Ping. Research progress of microfiltration and ultrafiltration membrane technology for the treatment of slightly polluted water source[J]. Membrane Science and Technology, 2008, 28(5): 103-109.)

[3] Agenson K. Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: Controlling parameters of process[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 225(1-2): 91-103.

[4] Xue W C, Xiao K, Liang P, et al. Roles of membrane and organic fouling layers on the removal of endocrine disrupting chemicals in microfiltration[J]. Journal of Environment Sciences, 2018, 72: 176-184.

[5] Ren Y, Ma Y L, Min G Y, et al. A mini review of multifunctional ultrafiltration membranes for wastewater decontamination: Additional functions of adsorption and catalytic oxidation[J]. Science of the Total Environment, 2021, 762: 143083.

[6] Feng Z X, Xu Y N, Yue W X, et al. Recent progress in the use of

- graphene/polymer composites to remove oil contaminants from water[J]. *New Carbon Materials*, 2021, 36(2): 235-252.
- [7] Dong L J, Wu S Y, Li S B, et al. Sorption behaviors and mechanisms of Eu(III) on rice straw-derived biochar[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(03): 390-398.
- [8] 杜旭东, 唐城元, 杨小丽, 等. 生物源碳酸钙对污水中Pb(II)和甲基橙吸附行为的研究[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(03): 315-323. (Du Xu-dong, Tang Cheng-yuan, Yang Xiao-li, et al. High-efficiency biogenic calcium carbonate for adsorption of Pb(II) and methyl orange from wastewater[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(03): 315-323.)
- [9] Zhou L, Xiao G, He Y, et al. Multifunctional filtration membrane with anti-viscous-oils-fouling capacity and selective dyes adsorption ability for complex wastewater remediation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413: 125379.
- [10] 肖鹏飞, 安璐, 吴德东. 炭材料在过硫酸盐高级氧化技术中的应用进展[J]. *新型炭材料*, 2020, 35(6): 667-683. (Xiao Peng-fei, An Lu, Wu De-dong. The use of carbon materials in persulfate-based advanced oxidation processes: A review[J]. *New Carbon Materials*, 2020, 35(6): 667-683.)
- [11] Fan X, Zhao H, Liu Y, et al. Enhanced permeability, selectivity, and antifouling ability of CNTs/Al₂O₃ membrane under electrochemical assistance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(4): 2293-2300.
- [12] Pan Z L, Yu F P, Li L, et al. Electrochemical filtration carbon membrane derived from coal for wastewater treatment: Insights into the evolution of electrical conductivity and electrochemical performance during carbonization[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020: 247.
- [13] Pan Z L, Yu F P, Li L, et al. Electrochemical microfiltration treatment of bisphenol A wastewater using coal-based carbon membrane[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 227: 115695.
- [14] Pan Z L, Yu F P, Li L, et al. Low-cost electrochemical filtration carbon membrane prepared from coal via self-bonding[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020: 385.
- [15] Shi B Y, Fang L P, Li Z J, et al. Adsorption behavior of DOM by PACs with different particle sizes[J]. *Clean Soil, Air, Water*, 2014, 42(10): 1363-1369.
- [16] Jiang Y, Liu Y, Shi D T, et al. Membrane fouling in a powdered activated carbon - membrane bioreactor (PAC-MBR) for micro-polluted water purification: Fouling characteristics and the roles of PAC[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 277: 122341.
- [17] Venkataraman K, Choate W T, Torre E R, et al. Characterization studies of ceramic membranes - a novel technique using a coulter porometer[J]. *Journal of Membrane Science*, 1988, 39(3): 259-271.
- [18] 代洁, 李鹏程, 朱蓉琪, 等. 一种高残炭新型苯并噁嗪树脂的固化及热解动力学[J]. *功能高分子学报*, 2018, 31(2): 114-120. (Dai Jie, Li Peng-cheng, Zhu Rong-qi, et al. Curing and pyrolysis kinetics of a new benzoxazine resin with high char yield[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2018, 31(2): 114-120.)
- [19] Kercher A K, Nagle D C. Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis[J]. *Carbon*, 2003, 41(1): 15-27.
- [20] 江泽慧, 张东升, 费本华, 等. 炭化温度对竹炭微观结构及电性能的影响[J]. *新型炭材料*, 2004, 19(4): 249-253. (Jiang Ze-hui, Zhang Dong-sheng, Fei Ben-hua, et al. Effects of carbonization temperature on the microstructure and electrical conductivity of bamboo charcoal[J]. *New Carbon Materials*, 2004, 19(4): 249-253.)
- [21] Schnoor M H, Vecitis C D. Quantitative examination of aqueous ferrocyanide oxidation in a carbon nanotube electrochemical filter: Effects of flow rate, ionic strength, and cathode material[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(6): 2855-2867.
- [22] Zaky A M, Chaplin B P. Porous substoichiometric TiO₂ anodes as reactive electrochemical membranes for water treatment[J]. *Environmental Science Technology*, 2013, 47(12): 6554-6563.
- [23] Liu H, Vecitis C D. Reactive Transport mechanism for organic oxidation during electrochemical filtration: Mass-transfer, physical adsorption, and electron-transfer[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 116(1): 374-383.
- [24] Fang X F, Li J S, Li X, et al. Internal pore decoration with polydopamine nanoparticle on polymeric ultrafiltration membrane for enhanced heavy metal removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314: 38-49.
- [25] Vecitis C D, Schnoor M H, Rahaman M S, et al. Electrochemical multiwalled carbon nanotube filter for viral and bacterial removal and inactivation[J]. *Environmental Science Technology*, 2011, 45(8): 3672-3679.
- [26] 沈存花, 李丹, 曹美玲, 等. 含重金属离子有机废水处理研究进展[J]. *应用化工*, 2018, 47(7): 1488-1492. (Shen Cun-hua, Li Dan, Cao Mei-ling, et al. Progress in the treatment of organic wastewater containing heavy metal ions[J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, 47(7): 1488-1492.)

