

引用格式:黄尧奇,赵忠敏.紫外活性铁碳微电解和过硫酸钾降解含聚丙烯酰胺废水[J].油气藏评价与开发,2025,15(5):881-890.

HUANG Yaoqi, ZHAO Zhongmin. Degradation of polyacrylamide-containing wastewater by ultraviolet-activated iron-carbon micro-electrolysis and potassium persulfate[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2025, 15(5): 881-890.

DOI: 10.13809/j.cnki.cn32-1825/te.2025.05.017

紫外活性铁碳微电解和过硫酸钾降解 含聚丙烯酰胺废水

黄尧奇¹, 赵忠敏²

(1.哈佛大学,马萨诸塞州 剑桥 02138; 2.北京伟创力科技股份有限公司,北京 100012)

摘要:聚丙烯酰胺(PAM)是一种常用的直链有机聚合物,具有良好的抗剪切性、絮凝性、分散性、减阻等特性。PAM主要用于土壤改良、医学、石油化工和环保。预测至2030年,化石燃料和可再生能源仍将是主要能源(67.8×10¹⁶ J,其中化石燃料占总能源消耗的78%)。过去的40年里,聚合物驱油技术已经在边际油田进行,并已被证明在许多情况下是成功的。大多数聚合物驱油项目都选择了部分水解的聚丙烯酰胺和石油磺酸盐。然而,聚丙烯酰胺可以自然降解为芳环酰胺单体,有很大的毒性。含PAM废水的净化方法主要包括物理方法(絮凝、热降解、机械剪切降解、膜分离)、生物法和化学方法。铁/碳(Fe/C)微电解是高级氧化工艺中广泛应用的水处理技术之一,已成功证明是一种高效、低成本的方法处理各种废水和土壤,包括染料废水、有机废水、含砷、氟废水。研究通过紫外活性铁碳微电解测定了聚丙烯酰胺溶液在不同pH值、反应时间、K₂S₂O₈浓度和紫外线功率的COD(化学需氧量)去除率。实验结果表明,365 nm紫外光下的COD去除率分别高于395 nm和405 nm。通过测定COD去除率和氧化铁沉淀质量,K₂S₂O₈添加水平的浮动确定为1 mmol/L。中心复合材料设计响应面显示,pH值、反应时间、K₂S₂O₈浓度和紫外线功率对COD去除率有显著影响。回归模型表明,决定系数R²为0.778 9,表明该模型与实验结果相吻合。聚丙烯酰胺溶液降解的最佳工艺条件为:pH值为3.01,反应时间为3 h,K₂S₂O₈浓度为1.4 mmol/L,紫外线功率为30 W。在此条件下,COD去除率为90.2%,实现了聚丙烯酰胺有效的清除。

关键词:聚丙烯酰胺;铁/碳微电解;K₂S₂O₈;紫外反应面法;COD去除率

中图分类号:TE53

文献标识码:A

Degradation of polyacrylamide-containing wastewater by ultraviolet-activated iron-carbon micro-electrolysis and potassium persulfate

HUANG Yaoqi¹, ZHAO Zhongmin²

(1.Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138, USA; 2.Beijing Welltrailing Technology Co., Ltd., Beijing 100012, China)

Abstract: Polyacrylamide (PAM) is a commonly used straight-chain organic polymer with good shear resistance, flocculation, dispersibility, and drag-reducing effect. It is mainly used in soil improvement, medicine, petrochemical industry, and environmental protection. By 2030, fossil fuels and renewable energy are projected to remain the primary energy sources (67.8×10¹⁶ J in total, with fossil fuels accounting for 78% of the total energy consumption). Over the past 40 years, polymer flooding technology has been applied in marginal oil fields and has proven effective in many cases. Most polymer flooding projects have employed partially hydrolyzed PAM and petroleum sulfonates. However, PAM can naturally degrade into aromatic amide monomers, which are highly toxic to humans. The purification methods of PAM-containing wastewater mainly include physical methods (flocculation, thermal degradation, mechanical shear degradation, and membrane separation), biological methods, and chemical methods. Among them, iron/carbon (Fe/C) micro-electrolysis, one of the widely used water treatment technologies in advanced oxidation processes, has been demonstrated as an efficient and low-cost method to treat various types of wastewaters and contaminated soils, including dye wastewater, organic wastewater, arsenic-containing, and fluoride-containing wastewater. Using ultraviolet (UV)-activated Fe/C micro-electrolysis, the study determined the chemical oxygen demand (COD) removal rates of PAM solution under different pH values, reaction times, K₂S₂O₈ concentrations, and UV powers. The experimental results showed that the COD removal rate under 365 nm UV irradiation was higher than that under 395 nm and 405 nm. Based on the measurements of the COD removal rate and the mass of iron oxide precipitates, the K₂S₂O₈ dosage fluctuation range was determined to be 1 mmol/L. The central composite design (CCD) approach-based response surface methodology (RSM) analysis showed that pH, reaction time, K₂S₂O₈ concentration, and UV power had significant effects on COD removal rate.

收稿日期:2024-07-24。

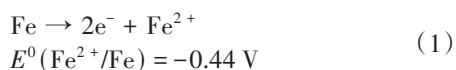
第一作者简介:黄尧奇(1996—),男,研究生,工程师,主要从事油气田废物处理工作。地址:北京市朝阳区来广营北苑东路19号院中国铁建广场5号楼1905室,邮政编码:100012。E-mail:hyqtest@126.com

The regression model yielded a coefficient of determination (R_2) of 0.778 9, indicating good agreement between the model and experimental results. The optimal conditions for PAM solution degradation were identified as pH 3.01, a reaction time of 3 h, a $K_2S_2O_8$ concentration of 1.4 mmol/L, and a UV power of 30 W. Under these conditions, the COD removal rate reached 90.2%, achieving effective removal of PAM.

Keywords: Polyacrylamide; Iron/carbon microelectrolysis; $K_2S_2O_8$; UV reaction surface method; COD removal rate

聚丙烯酰胺(PAM)是一种常用的直链有机聚合物,具有良好的抗剪切性、絮凝性、分散性、减阻等特性^[1]。PAM主要用于土壤改良^[2-4]、医学^[5-7]、石油化工^[8-13]和环境保护^[14-18]等方面。预测至2030年,化石燃料和可再生能源仍将是主要能源,约 $204 \times 10^8 \text{ m}^3$,其中,化石燃料占总能源消耗的78%^[19]。过去的40 a间,聚合物驱油技术已经运用在边际油田,并已在许多情况下试验成功^[20]。大多数聚合物驱油项目都选择了部分水解的聚丙烯酰胺和石油磺酸盐^[21],然而,聚丙烯酰胺可以自然降解为芳环酰胺单体,有很大的毒性^[22]。含PAM废水的净化方法主要包括物理方法(絮凝、热降解、机械剪切降解、膜分离)、生物方法和化学方法^[23]。铁/碳(Fe/C)微电解是高级氧化工艺中广泛应用的水处理技术之一,已成功证明是一种高效、低成本处理各种废水(染料废水、有机废水、含砷、氟废水)和土壤的方法^[24-26]。在铁/碳微电解体系中,Fe作为阳极,碳作为阴极,形成许多微观的电池,铁和碳之间的标准电极电位差约1.2 V。铁/碳微电解体系的细胞反应可以用式(1)一式(4)表示^[27]。

阳极氧化:



阴极还原和酸性:

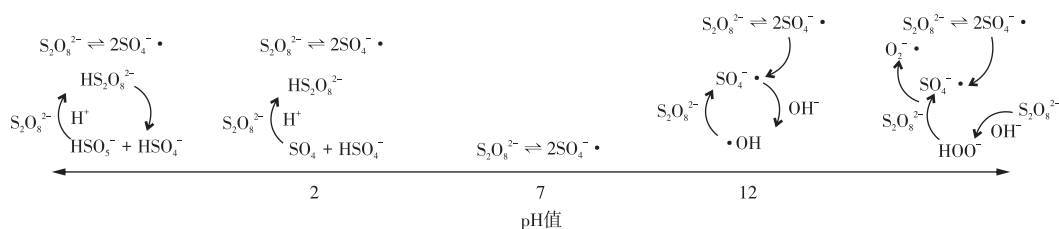
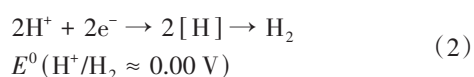
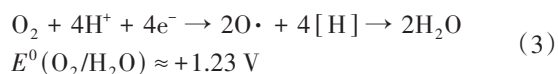


图1 pH值对PS分解的影响

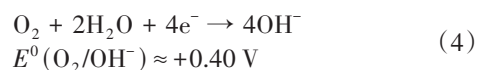
Fig. 1 Effect of pH on persulfate decomposition

紫外线(UV)光通过破坏有机物的物理结构来降低毒性,紫外线高级氧化技术对有机污染物的降解机理主要分为直接光解和间接光解。直接光解是指有机污染分子的有毒有害结构在光照下从稳定状态转变为激发态,从而降低其毒性的过程;间接光解是有机污染物通过紫外线氧化辐射氧化剂产生的自由基氧化而分解的过程^[33]。基于紫外线高级氧化工艺(UV-AOPs)能有效地

含氧酸盐:



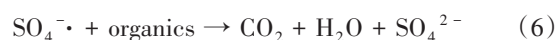
中性到碱性含氧:



式中: E^0 为标准电极电势,单位V。

新形成的 Fe^{2+} 在阳极上和在阴极上形成的 $\text{O} \cdot$ 、 $[\text{H}]$ 具有较强的化学活性,可以破坏有机碳链,产生 CO_2 、 H_2O 、无机离子。因此,研究者越来越关注铁/碳微电解法在废水处理中的应用。

过硫酸盐(PS)是一种氧化强、pH值范围广、降解快、价格低、稳定性好的化合物。图1给出了PS分解为pH函数的简化表示^[28]。当与污染物反应时,过硫酸盐可以被激活产生硫酸盐自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)与羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、硫酸盐自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)也是一种具有高氧化还原电位(E^0 介于2.5~3.1 eV)的强氧化剂^[29],具有较长的半衰期和较好的氧化电位^[30]。因此, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 基氧化在水处理中作为污染物控制的替代氧化处理方案^[31]。近年来,过氧单硫酸盐(PMS)作为过渡金属介导的分解已经得到了广泛研究。由于Fe(II)具有高效、低成本的应用前景,因此可能是从PMS式(5)和式(6)生产 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 最合适的活化剂^[32]。



去除水微污染物^[34],高活性自由基 $\cdot\text{OH}$ 主要是由于其对有机质的非选择性降解,而紫外线照射 H_2O_2 是形成 $\cdot\text{OH}$ 的一种常见方法。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以用 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 作为一个激进的前体,利用紫外线辐射的光解($\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$),因此, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的形成方程^[35]是通过紫外线照射的 H_2O_2 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$:





式中:UVR为紫外线照射。

研究采用铁/碳微电解、硫酸钾和紫外线结合在水中降解PAM的方法,采用中心复合材料设计(CCD)和响应面方法来评估这些参数的简单和联合效应,优化工艺效率^[36]。研究采用设计的专业软件进行实验设计和结果分析,并通过单因素实验对结果进行了验证。

1 实验工作

1.1 化学品和仪器

化学品包括:中国重庆蓝洁自来水材料有限公司制造的聚丙烯酰胺(PAM); $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (标准试剂);中国国药化学试剂有限公司制造的 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 HgSO_4 、 Ag_2SO_4 和1、10-邻菲罗啉;中国重庆川东化学试剂有限公司制造的 H_2SO_4 (98%);中国杭州娃哈哈有限公司制造的净化水;自制铁/碳微电解填料。

仪器包括:INESA科学仪器有限公司制造的PH计(PhS-3E);昆山Youkveit电子有限公司制造的1%天平(LQ-C30002);上海地衣仪器技术有限公司制造的0.1%天平(FA2004);惠州悦信仪器制造有限公司制造的电机搅拌器(JJ-1);灯具(254、365、395、405 nm);上海Yetuo仪器有限公司制造的消解仪(JHR-2)。

1.2 废水组成

聚丙烯酰胺(PAM)为阴离子,相对分子质量为 12×10^6 。实验废水用市政自来水制备,PAM浓度为500 mg/L。用 H_2SO_4 溶液和 NaOH 溶液来调整流水的初始pH值。

1.3 微电解填料的预处理

研究采用了Fe/C微电解填料,实验前,先加水,直到界面覆盖填料顶面48 h,以去除之前实验中的残留物,然后将Fe/C微电解填料在500 mg/L PAM废水中浸泡48 h。最后,用调整pH值的PAM溶液在填料中反应2 h,在当天进行实验。在每天进行实验后,将填料浸泡在自来水中。

1.4 实验装置

如图2所示,处理系统包括一个500 mL烧杯、填料、曝气器、硅酮管、曝气泵、气体旋转计、紫外线灯和暗室。所有紫外线实验均在室温暗室中进行,暗室是由木材制成的,高50 cm、长60 cm、宽40 cm。曝气器和填料放置在烘箱内,曝气器与气体旋转计连接,烧杯和紫外线灯在

暗室里,一根硅管和电子线从它的底部运行。

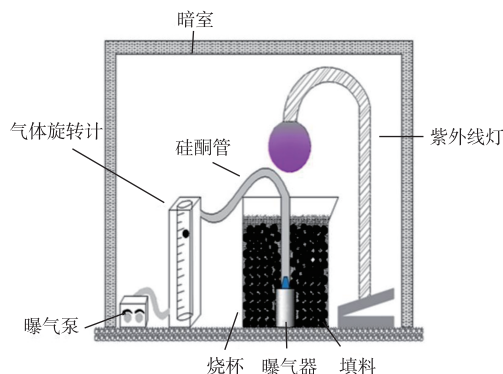


图2 实验装置的示意图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental setup

1.5 系统启动和运行

实验前,称量1 g的PAM,在2 L自来水中溶解,然后用电机搅拌器搅拌12 h。通过pH计将进水的初始pH值从3调整到5,取200 mL的PAM溶液转移到烧杯中,过硫酸钾采用万分之一天平测定,剂量从0.6 mmol/L增加到1.4 mmol/L,打开紫外线灯,通过气体旋转计调整曝气至0.4 L/min,反应时间从1 h逐渐增加到3 h,再用 NaOH 调整出水的pH值介于10~11,然后曝气1 h,过滤溶液的 COD_{Cr} (重铬酸化学需氧量)在消化后用滴定法测定。

1.6 分析方法

COD_{Cr} 采用HJ828-2017法测定^[37],取纯水作为空白样品,然后分别将空白样品和出水样品的10 mL放入消化管中,依次加入硫酸汞溶液、重铬酸钾溶液和防爆玻璃珠,将溶液冷却至室温后,加入3滴铁蛋白指示剂,用硫酸亚铁铵标准溶液(0.05 mol/L)滴定溶液,直至溶液呈红褐色,最后测定COD去除率。

COD质量浓度计算公式:

$$\rho = \frac{C_{\text{Fe}} \times (V_0 - V_1) \times 8000}{V_2} \times f \quad (9)$$

式中: ρ 为COD质量浓度,单位mg/L; C_{Fe} 为硫酸亚铁铵标准溶液浓度,单位mol/L; V_0 为空白试验中硫酸亚铁铵标准溶液的消耗量,单位mL; V_1 为样品测定中消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积,单位mL; V_2 为样品体积,单位mL; f 为样品稀释比。

8000-摩尔质量为 $1/4 \text{ O}_2$ 在mg/L中转换:

$$C_{\text{COD}} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (10)$$

式中: C_{COD} 为化学需氧量去除率,%; C_e 为COD的最终质量浓度,单位mg/L; C_0 为降低COD的初始质量浓度,单位mg/L。

2 结果和讨论

2.1 单因素实验与分析pH值和反应时间对COD(化学需氧量)去除率的影响

pH值是微电解反应中影响COD去除的重要因素。研究了500 mg/L溶液在2 h下pH值在3~5范围内的COD去除率,COD去除率随着pH值的增加而降低(图3)。在500 mg/L溶液中,初始pH值保持在3时的COD值,COD去除率随着时间的延长而增加(图4)。

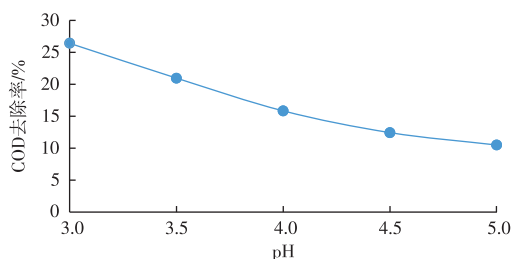


图3 pH值对COD去除率的影响
Fig. 3 Effect of pH on COD removal rate

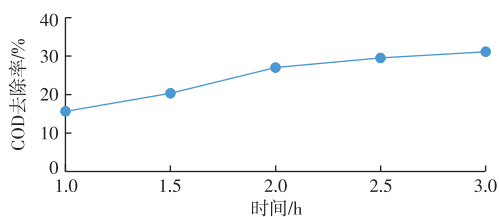
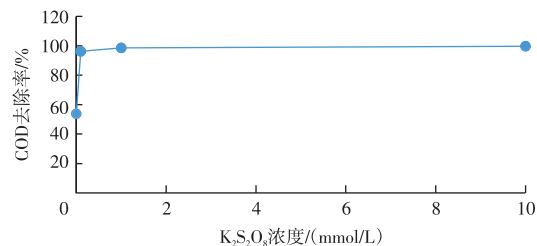


图4 时间对COD去除率的影响
Fig. 4 Effect of reaction time on COD removal rate

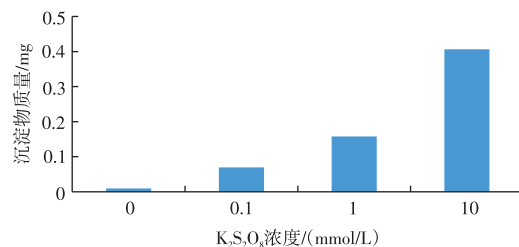
2.2 $K_2S_2O_8$ 剂量范围测定

过硫酸盐是一种强氧化剂,可能腐蚀微电解填料,产生亚铁离子和氧化铁。此外,过硫酸盐会引起颗粒聚集,阻碍有机物与活性表面部位的接触,或使反应溶液更浑浊,紫外穿透较弱,导致有机物^[38]的降解率略有降低。因此,为了实验结果准确性,需要确定 $K_2S_2O_8$ 的剂量范围。

从图5a可以看出:当 $K_2S_2O_8$ 浓度从0 mmol/L增加到0.1 mmol/L时,COD去除率发生显著变化;当 $K_2S_2O_8$ 浓度从0.1 mmol/L增加到1.0 mmol/L,COD去除率变化缓慢,因此,高浓度的 $K_2S_2O_8$ 无法显著提高聚丙烯酰胺的去除率。从图5b可以看出:当 $K_2S_2O_8$ 浓度从0 mmol/L增加到0.1 mmol/L时,沉淀物质量(Fe_2O_3)从0.010 3 g增加到0.069 5 g;当 $K_2S_2O_8$ 浓度从0.1 mmol/L增加到10.0 mmol/L时,其沉淀物质量(Fe_2O_3)从0.157 9 g急剧增加到0.407 0 g,因此, $K_2S_2O_8$ 浓度应该在1.0 mmol/L左右效果最好。



a. $K_2S_2O_8$ 剂量对COD去除率的影响



b. $K_2S_2O_8$ 浓度对沉淀质量的影响

图5 $K_2S_2O_8$ 剂量范围测定

Fig. 5 Determination of $K_2S_2O_8$ dosage range

2.3 $K_2S_2O_8$ 剂量和紫外光波长对COD去除率的影响

在pH值为3的条件下,500 mmol/L溶液反应2 h后测定COD去除率,COD的去除率随着 $K_2S_2O_8$ 浓度的增加而增加,证明添加 $K_2S_2O_8$ 到Fe/C微电解法可以提高COD的去除率(图6)。

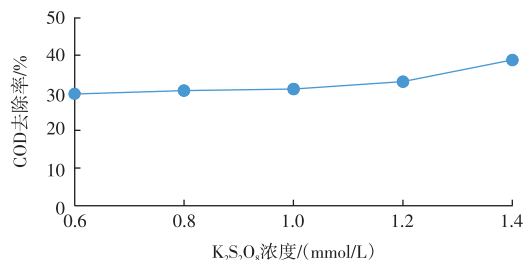


图6 不同浓度 $K_2S_2O_8$ 对COD去除率的影响

Fig. 6 Effect of different $K_2S_2O_8$ concentrations on COD removal rate

2.4 紫外光波长对COD去除率的影响

将500 mg/L溶液在3个波长(365、395、405 nm)的紫外光下反应2 h,初始pH值为3,验证紫外光波长是影响微电解填料去除COD的重要因素。从图7可以看出:COD去除率随紫外光波长的增加而降低,因此,在后续的实验中使用365 nm的紫外光波长。

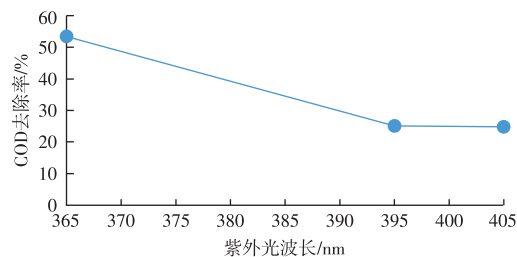


图7 紫外光波长对COD去除率的影响

Fig. 7 Effect of UV power on COD removal rate

2.5 实验设计及统计分析

采用基于中心复合材料设计(CCD)的响应面法(RSM),进行Fe/C微电解+K₂S₂O₈+紫外法的实验,实验数为30。RSM引入了一种快速、经济、显著的多变量方法来识别对因素^[39]的交互影响。在该方法中,pH值设置介于3~5,反应时间设置介于1~3 h,K₂S₂O₈浓度设置介于0.6~1.4 mmol/L,紫外线功率设置介于6~30 W。为了运行RSM,需要测量COD去除率,因此,使用设计的软件和2FI模型来探讨各因素的影响,充分使用方差分析,通过观察数据使所开发的模型充分使用。实验设计的编码、级别、变量、COD去除率见表1和表2。

表1 实验变量的编码级别水平
Table 1 Coded levels of experimental variables

变量	编码级别				
	-2	-1	0	1	2
pH值	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
反应时间/h	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
K ₂ S ₂ O ₈ 剂量/(mmol/L)	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4
紫外线功率/W	6	12	18	24	30

表2 不同条件下COD去除率试验结果

Table 2 Experimental results of COD removal rate under different conditions

序号	pH值	反应时间/h	K ₂ S ₂ O ₈ 剂量/(mmol/L)	紫外线功率/W	COD去除率/%
1	3.5	1.5	1.2	12	50.20
2	4.0	2.0	1.0	18	57.32
3	4.0	2.0	1.0	18	53.40
4	4.0	2.0	1.0	18	56.63
5	4.5	2.5	1.2	12	57.49
6	4.0	1.0	1.0	18	29.00
7	4.0	2.0	1.4	18	62.49
8	4.5	1.5	1.2	24	47.20
9	4.5	1.5	0.8	24	34.51
10	3.5	1.5	1.2	24	60.74
11	4.5	1.5	0.8	12	31.62
12	3.5	2.5	1.2	24	80.91
13	4.0	2.0	1.0	6	38.43
14	3.5	2.5	0.8	12	65.26
15	4.0	2.0	1.0	30	62.60
16	4.0	3.0	1.0	18	71.81
17	4.5	1.5	1.2	12	45.60
18	3.5	2.5	1.2	12	73.69
19	4.5	2.5	1.2	24	73.26
20	3.5	1.5	0.8	24	48.09
21	4.5	2.5	0.8	24	52.69
22	4.5	2.5	0.8	12	49.37
23	3.5	1.5	0.8	12	48.00
24	3.0	2.0	1.0	18	62.50
25	4.0	2.0	1.0	18	57.21
26	5.0	2.0	1.0	18	26.64
27	3.5	2.5	0.8	24	69.81
28	4.0	2.0	1.0	18	58.71
29	4.0	2.0	0.6	18	49.83
30	4.0	2.0	1.0	18	57.31

2.6 模型拟合和ANOVA(方差分析)

采用ANOVA将数据拟合到2FI模型中,研究证明2FI模型对COD去除率最好。

带有编码因子的模型为:

$$Y=56.76-7.36A+10.09B+4.79C+3.93D-0.55AB+1.31AC+0.074AD+0.42BC+0.98BD+1.52CD \quad (11)$$

式中:Y为COD去除率占比,%;A为pH值;B为反应时间,单位h;C为K₂S₂O₈浓度,单位mmol/L;D为紫外线功率,单位W。

从表3可以看出:pH值、反应时间、K₂S₂O₈浓度和紫外线功率是影响COD去除率的有效参数。当方差比例值为18.24,概率值小于0.000 1,错拟合度值为0.08,与纯误差无明显相关性,说明模型可以预测相应的因素,证明模型的可信性。此外,当R² = 0.778 9时,达到了决定系数,所开发模型的信噪比(16.933)测量精度足够高(大于4),证明模型是一个适合用于导航设计空间和参数之间的真实关系的模型。

2.7 COD去除率响应面分析

pH值和反应时间的变化是紫外活化Fe/C微电解处理PAM废水去除COD率的2个重要参数,模拟的中心实验设计点pH值为4、反应时间为2 h。

从图8a可以看出:pH值表面的斜率高于反应时间表面,说明pH值对COD去除率的影响更为明显,随着pH值的降低和反应时间的延长,COD去除率增大。一般来说,pH值在SO₄²⁻·接地系统^[40]中对污染物的降解起着重要的作用,但部分学者认为因为过硫酸盐自由基是体系中的主要活性自由基,溶液的酸度决定了硫酸盐自由基的产生速率,当pH值降低时,PAM的降解率降低。

从图8b可以看出:当pH值为3,时间为1 h时,COD去除率达到59.21%;当pH值为3,时间为3 h时,COD去除率提高到91.23%,说明当pH值为3时,COD去除率随着时间的增加而增加。当pH值为5,时间为1 h时,COD去除率下降至21.50%,说明当pH值为5时,COD去除率随着时间的增加而降低;当pH值为5,时间为3 h时,COD去除率为57.61%。

pH值和K₂S₂O₈浓度的变化是紫外活化Fe/C微电解处理PAM废水去除COD率的2个重要参数,模拟中中心实验设计点的pH值为4、剂量为1 mmol/L。

从图9a可以看出:随着K₂S₂O₈浓度的增加,pH值越小,COD去除率增加。当反应时间和紫外线功率恒定时,K₂S₂O₈浓度决定了过硫酸盐自由基的产生量,SO₄²⁻·具有较强的氧化作用,会腐蚀填料表面的钝化层,使填料不断保持新的活性。另外,铁/碳微电解填料由铁和碳制

表3 2FI模型对COD去除率的ANOVA结果
Table 3 ANOVA results of 2FI model for COD removal rate

参数类别	平方和	自由度	均方值	方差比例值	概率值	
COD去除率模型	4 753.47	10	475.35	18.24	<0.000 1	重要的
pH值	1 300.66	1	1 300.66	49.90	<0.000 1	
反应时间	2 442.99	1	2 442.99	93.72	<0.000 1	
K ₂ S ₂ O ₈ 浓度	551.62	1	551.62	21.16	0.000 2	
紫外线功率	370.68	1	370.68	14.22	0.001 3	
pH值-反应时间	4.80	1	4.80	0.18	0.672 8	
pH值-K ₂ S ₂ O ₈ 浓度	27.51	1	27.51	1.06	0.317 2	
pH值-紫外线功率	0.087	1	0.087	0.003	0.954 5	
反应时间-K ₂ S ₂ O ₈ 浓度	2.81	1	2.81	0.11	0.746 4	
反应时间-紫外线功率	15.48	1	15.48	0.59	0.450 3	
K ₂ S ₂ O ₈ 剂量-紫外线功率	36.84	1	36.84	1.41	0.249 1	
残余	495.27	19	26.07			
缺乏适应度	479.34	14	34.24	10.75	0.008 0	重要的
纯错误	15.93	5	3.19			
总计	5 248.74	29				

注:表中计算取用R²为0.778 9,R²决定系数为0.856 0。

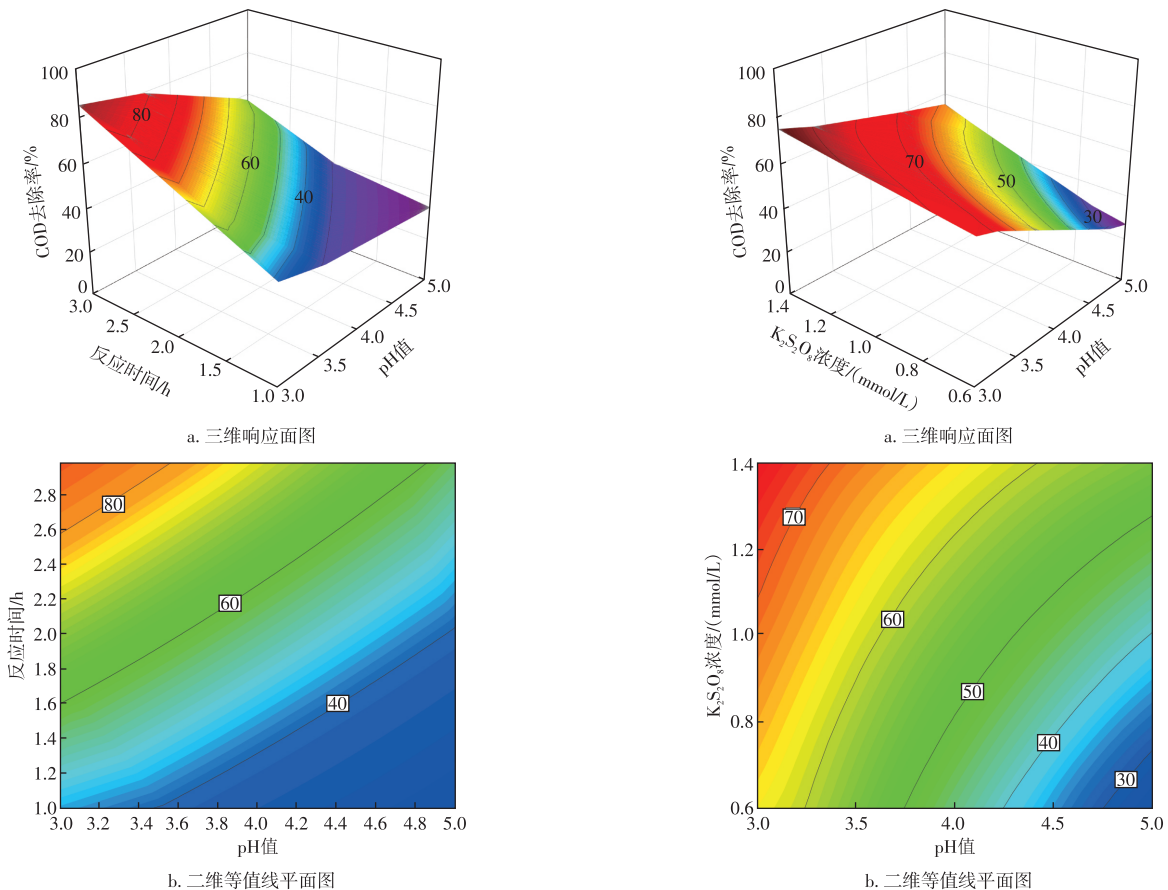


图8 pH值与反应时间关系的三维响应面图和二维等值线平面图

Fig. 8 Three-dimensional response surface and two-dimensional contour plots of pH versus reaction time

图9 pH值与K₂S₂O₈浓度之间关系的三维响应面图和二维等值线平面图

Fig. 9 Three-dimensional response surface and two-dimensional contour plots of pH versus K₂S₂O₈ concentration

成,元素Fe转化为Fe²⁺,在低pH值条件下,Fe²⁺能进一步促进过硫酸盐自由基的产生。

从图9b可以看出:当pH值为3,K₂S₂O₈浓度为

0.6 mmol/L时,COD去除率达到65.16%;当pH值为3,K₂S₂O₈浓度增加到1.4 mmol/L时,COD去除率达到73.05%,说明当pH值为3时,COD去除率随着K₂S₂O₈浓

度的增加而增加。当pH为5, $K_2S_2O_8$ 浓度为0.6 mmol/L时, COD去除率为26.37%;当pH值为5, $K_2S_2O_8$ 浓度增加到1.4 mmol/L时, COD去除率为53.15%,说明当pH值为5时, COD去除率随着 $K_2S_2O_8$ 浓度的增加而陡增。

pH值和紫外线功率对COD去除率的相互作用说明紫外线功率的增加在一定程度上提高了COD的去除率。

从图10a可以看出:pH值表面的斜率高于紫外线功率表面,说明pH值对COD去除率的影响高于紫外线功率。紫外线可以刺激 $K_2S_2O_8$ 产生自由基 $SO_4^{\cdot-}$,具有很强的氧化性,尽管紫外线只是增加 $SO_4^{\cdot-}$ 的一种辅助方式。

从图10b可以看出:当pH值为3,紫外线功率为6 W时, COD去除率达到61.31%;当pH值为3,紫外线功率增加到30 W时, COD去除率提高到76.77%,说明COD去除率随着紫外线功率的增加而提高。当pH值为5,紫外线功率为30 W时, COD去除率达到47.79%;当pH值为5,紫外线功率下降到6 W时, COD去除率下降到31.58%,说明COD去除率随着紫外线功率的减小而降低。

反应时间和 $K_2S_2O_8$ 浓度是紫外活化Fe/C微电解处理PAM废水COD去除率的2个重要参数。

从图11a可以看出:反应时间的表面倾角大于过硫

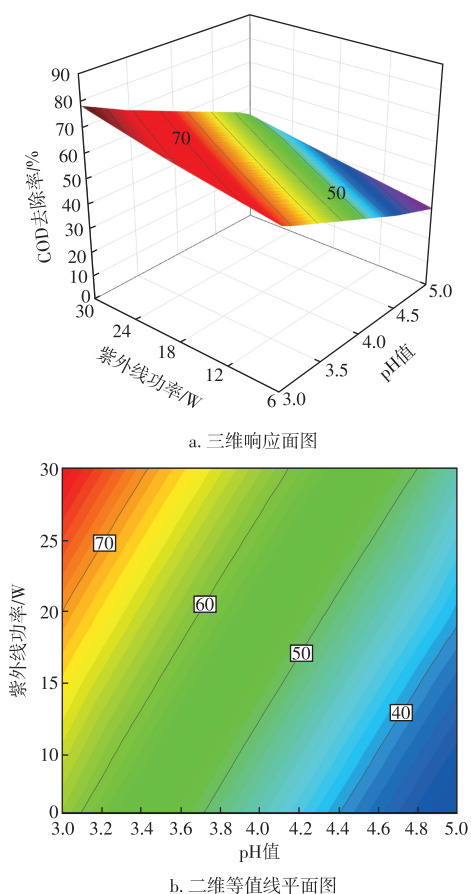


图10 pH值与紫外线功率关系的三维响应面图和二维等值线平面图

Fig. 10 Three-dimensional response surface and two-dimensional contour plots of pH versus UV power

酸钾,说明反应时间对COD去除率的影响大于 $K_2S_2O_8$ 的影响。考虑到过硫酸钾对填料的腐蚀作用,在一定的pH值和紫外线功率条件下, $K_2S_2O_8$ 浓度从0.6 mmol/L到1.4 mmol/L。自由基 $SO_4^{\cdot-}$ 在 $K_2S_2O_8$ 耗尽的反应体系中较弱。另外, $SO_4^{\cdot-}$ 反应过程中产生的腐蚀填料表面,在 $K_2S_2O_8$ 存在过程中不断出现新的表面,从而大大提高了反应期间COD的去除率。

从图11b可以看出:当反应时间为1 h, $K_2S_2O_8$ 浓度为0.6 mmol/L时, COD去除率为27.23%;当反应时间为1 h, $K_2S_2O_8$ 浓度增加至1.4 mmol/L时, COD去除率提高到41.48%,说明COD去除率随着 $K_2S_2O_8$ 浓度的增加而提高。当反应时间为3 h, $K_2S_2O_8$ 浓度为1.4 mmol/L时, COD去除率为84.81%;当反应时间为3 h, $K_2S_2O_8$ 浓度降低到0.6 mmol/L时, COD去除率降低至64.56%,说明COD去除率随着 $K_2S_2O_8$ 浓度的减少而降低。

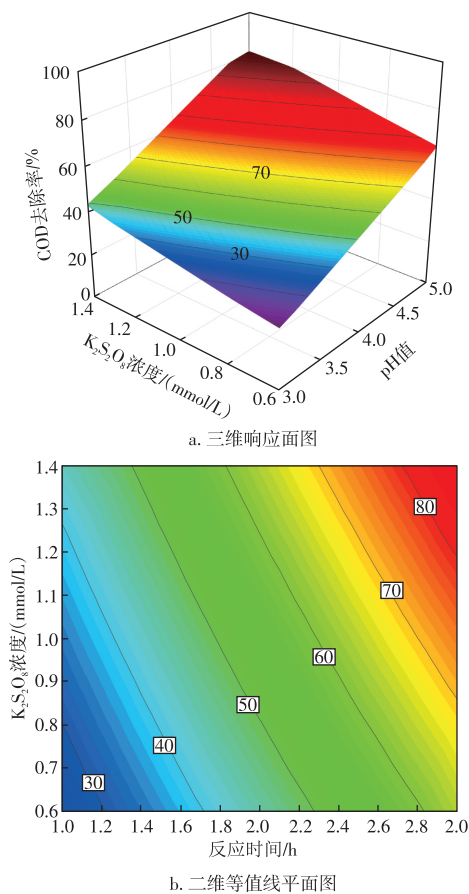


图11 反应时间与 $K_2S_2O_8$ 浓度关系的三维响应面图和二维等值线平面图

Fig. 11 Three-dimensional response surface and two-dimensional contour plots of reaction time versus $K_2S_2O_8$ concentration

从图12a可以看出:反应时间的表面倾角大于紫外线功率的倾角,说明反应时间对COD去除率的影响大于紫外线功率。在相同的pH值和 $K_2S_2O_8$ 浓度,紫外线功率增强了系统的氧化性,从而提高了COD的去除率。然

而, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的存在受反应时间和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的浓度影响, 通过 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的腐蚀产生了新的填料表面。

从图 12b 可以看出: 当时间为 1 h, 紫外线功率为 6 W 时, COD 去除率为 30.31%; 当时间为 1 h, 紫外线功率增加到 30 W 时, COD 去除率为 38.20%。当时间为 3 h, 紫外线功率为 6 W 时, COD 去除率为 62.81%; 当时间为 3 h, 紫外线功率为 30 W 时, COD 去除率达到 86.30%。说明 COD 去除率随着紫外线功率的增加而提高。

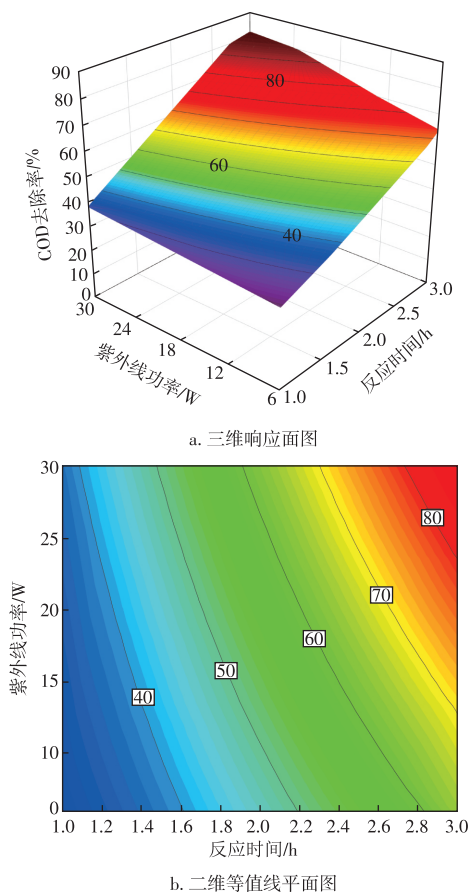


图 12 时间与紫外线功率关系的三维响应面图和二维等值线平面图

Fig. 12 Three-dimensional response surface and two-dimensional contour plots of reaction time versus UV power

从图 13a 中可以看出: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度的倾斜度大于紫外光粉末, 说明 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的浓度对 COD 去除率的影响大于紫外线功率。在一定的 pH 值和反应时间下, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的氧化性, 即 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 生成对 COD 的去除起主要作用, 而紫外粉末只对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成起辅助作用, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的浓度是影响 COD 去除率的一个关键因素。

从图 13b 可以看出: 在 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 0.6 mmol/L 条件下, 当紫外线功率为 6 W 时, COD 去除率为 43.36%; 当紫外线功率增加到 30 W 时, COD 去除率提高到 48.19%。在 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 1.4 mmol/L 条件下, 当紫外线功率为 6 W 时, COD 去除率达到 49.76%; 当紫外线功率增加到 30 W,

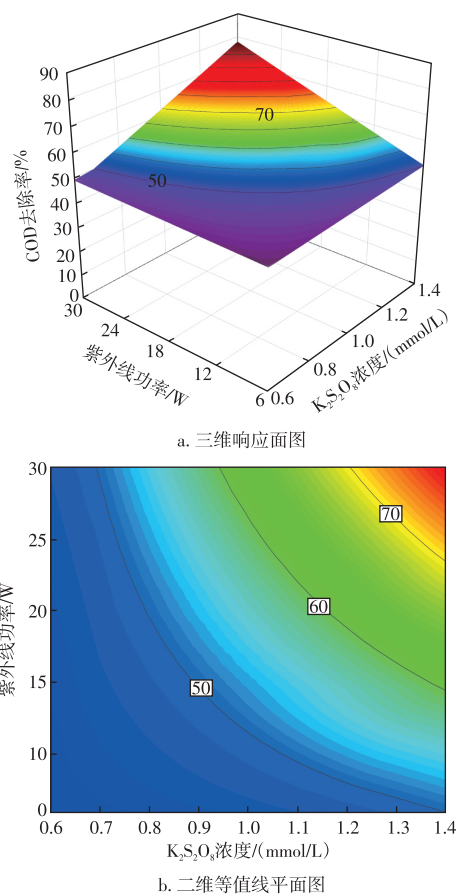


图 13 紫外线功率与 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度之间关系的三维响应面图和二维等值线平面图

Fig. 13 Three-dimensional response surface and two-dimensional contour plots of UV power versus $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ concentration

COD 去除率达到 76.38%。研究表明, COD 去除率随着紫外线功率的增加而提升。

254 nm 紫外光通常用于活化过硫酸盐产生硫酸盐自由基^[41], 当紫外光波长为 254 nm 时, 活化效率较高; 当紫外光波长大于 270 nm 时, 活化效率较低。综合各类因素, 研究采用 365 nm 紫外光, 过硫酸钾的活化率较低, 因此, COD 的去除率主要由 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的浓度决定。

2.8 最佳条件

利用优化函数的参数优化条件, 确定了 COD 最高去除率的条件为: 在 pH 值为 3.01、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 1.4 mmol/L、紫外线功率为 30 W 的最佳条件下, 实际得到的实验值为 80.91%。通过具有模型残差分布的预测实验值得到了合适模型的线性分布和残差的正态分布(图 14)。

2.9 验证性实验

通过进一步分析, 对实验因素的组合进行了优化, 预测的最佳实验条件包括: pH 值为 3.01, 反应时间为 3.0 h、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 0.544 mmol/L、紫外线功率 30 W。在此条

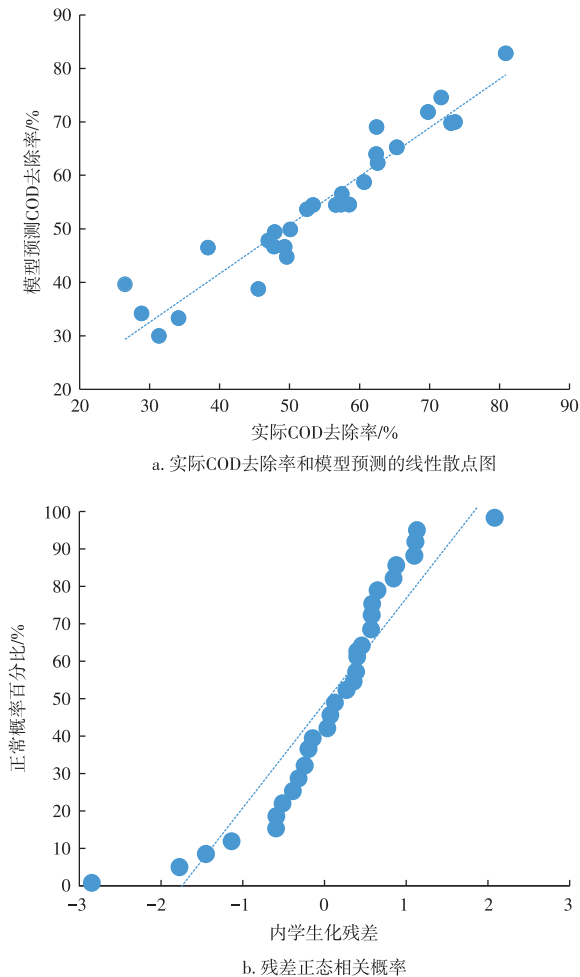


图14 实际COD去除率和模型预测的线性关系以及残差正态相关概率

Fig. 14 Linear relationship between actual and predicted COD removal rate and normal probability plot of residuals

件下,进行了验证试验,COD去除率达到90.2%,接近预测值,说明研究模型可以模拟各种因素对PAM溶液COD去除率的影响。

3 结论

研究针对紫外活化铁碳微电解和过硫酸钾对含PAM废水的降解作用,在单因素实验中,验证了COD去除率与pH值、反应时间、过硫酸盐用量和紫外光波长有很强的依赖关系,确定紫外光波长应设置在365 nm,过硫酸盐用量应浮动在1 mmol/L左右。然后,利用中心复合材料设计的响应面法对废水处理进行优化,其中二次模型 R^2 的COD去除率为0.778 9。在pH值为3.01、时间为3 h、 $K_2S_2O_8$ 浓度为1.4 mmol/L、紫外线功率为30 W的最优条件下,COD去除率的测量值为90.2%,接近预测值。这些结果验证了研究模型可以模拟多种因素对PAM溶液COD去除率的影响,为探索工业中处理废水的最佳反应条件提供了支撑。

参考文献

- [1] 张可佳,杨玉坤,苏庆峰,等.电催化法去除炼油污水中聚丙烯酰胺实验研究[J]. 辽宁化工, 2019, 48(11): 1068-1070. ZHANG Kejia, YANG Yukun, SU Qingfeng, et al. Experimental research on removal of polyacrylamide from refining wastewater by electrocatalytic method[J]. Liaoning Chemical Industry, 2019, 48 (11): 1068-1070.
- [2] 李远超,许凌露,贺宇欣,等.不同聚丙烯酰胺用量对加工番茄产量及土壤环境的影响[J]. 现代农业科技, 2019, 47(21): 70-74. LI Yuanchao, XU Linglu, HE Yuxin, et al. Effect of different polyacrylamide amount on processed tomato yield and soil environment[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2019, 47(21): 70-74.
- [3] PAN Y C, SHE D L, SHI Z Q, et al. Do biochar and polyacrylamide have synergistic effect on net denitrification and ammonia volatilization in saline soils?[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(6): 59974-59987.
- [4] ALBALASMEH A A, HAMDAN E H, GHARAIBEH M A, et al. Improving aggregate stability and hydraulic properties of sandy loam soil by applying polyacrylamide polymer[J]. Soil and Tillage Research, 2021, 206: 104821.
- [5] LI O, PRZYBILLA M, WHITLEY C B. Proteomic analysis of mucopolysaccharidosis type I mouse brain with two-dimensional polyacrylamide gel electrophoresis[J]. Molecular Genetics and Metabolism, 2017, 120(1): S104.
- [6] OKUDA T, TOYODA Y, MURAKAMI T, et al. Biodistribution/biostability assessment of siRNA after intravenous and intratracheal administration to mice, based on comprehensive analysis of in vivo/ex vivo/polyacrylamide gel electrophoresis fluorescence imaging[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2019, 565: 294-305.
- [7] JO H, SIM M, SEMIN K, et al. Electrically conductive graphene/polyacrylamide hydrogels produced by mild chemical reduction for enhanced myoblast growth and differentiation[J]. Acta biomaterialia, 2016, 48: 100-109.
- [8] CORREDOR L M, HUSEIN M M, MAINI B B. Impact of PAM-grafted nanoparticles on the performance of hydrolyzed polyacrylamide solutions for heavy oil recovery at different salinities [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(23): 9888-9899.
- [9] AHSANI T, TAMSILIAN Y, REZAEI A. Molecular dynamic simulation and experimental study of wettability alteration by hydrolyzed polyacrylamide for enhanced oil recovery: A new finding for polymer flooding process[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021, 196(3): 108029.
- [10] JI Y K, WALKINSHAW C, BELSHAW G, et al. Effect of polyacrylamide friction reducer on calcite dissolution rate at 25°C and implication for hydraulic fracturing[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 87(2): 103770.
- [11] MOHAN A, RAO A, VANCOS J, et al. Towards enhanced oil recovery: Effects of ionic valency and pH on the adsorption of hydrolyzed polyacrylamide at model surfaces using QCM-D[J]. Applied Surface Science, 2021, 560: 149995.
- [12] QIN L M, MYERS M, OTTO C, et al. Further insights into the performance of silylated polyacrylamide-based relative permeability modifiers in carbonate reservoirs and influencing factors[J]. ACS omega, 2021, 6(21): 13671-13683.
- [13] 刘存辉,石昀,韩英波,等.活性乳化聚丙烯酰胺驱油剂的研究[J]. 当代化工, 2020, 49(1): 113-116. LIU Cunhui, SHI Yun, HAN Yingbo, et al. Study on polyacrylamide for oil displacement in offshore oilfields[J]. Contemporary Chemical

- Industry, 2020, 49(1): 113–116.
- [14] WU W, MA J X, XU J, et al. Mechanistic insights into chemical conditioning by polyacrylamide with different charge densities and its impacts on sludge dewaterability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410(7): 128425.
- [15] 盛红坤, 张晨, 李国东, 等. 聚丙烯酰胺联合活性污泥对废水中铅的吸附性能研究[J]. *环境科学与管理*, 2021, 46(1): 87–90.
SHENG Hongkun, ZHANG Chen, LI Guodong, et al. Adsorption of lead in wastewater using polyacrylamide combined with activated sludge[J]. *Environmental Science and Management*, 2021, 46(1): 87–90.
- [16] 冯霞, 袁敬敬, 赵义平, 等. PVA/PAM/TM水凝胶的制备及其对染料和氨氮废水的吸附性能[J]. *天津工业大学学报*, 2021, 40(6): 14–21.
FENG Xia, YUAN Jingjing, ZHAO Yiping, et al. Preparation of PVA/PAM/TM hydrogels and their adsorption properties for dyes and ammonia-nitrogen wastewater[J]. *Journal of Tiangong University*, 2021, 40(6): 14–21.
- [17] 周青, 谭长银, 曹雪莹, 等. 聚丙烯酰胺(PAM)及有机螯合剂对土壤镉有效性的影响[J]. *湖南师范大学自然科学学报*, 2021, 44(6): 46–53.
ZHOU Qing, TAN Changyin, CAO Xueying, et al. Effects of polyacrylamide (PAM) and organic chelating agents on the cadmium availability in soil[J]. *Journal of Natural Science of Hunan Normal University*, 2021, 44(6): 46–53.
- [18] 冯齐云, 高宝玉, 岳钦艳. 不同阳离子聚丙烯酰胺有机脱水剂对污泥脱水性能的影响[J]. *环境科学*, 2022, 43(2): 928–935.
FENG Qiyun, GAO Baoyu, YUE Qinyan, et al. Effect of different cationic polyacrylamide organic dehydrating agents on sludge dewatering performance[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(2): 928–935.
- [19] RELLEGADLA S, PRAJAPAT G, AGRAWAL A. Polymers for enhanced oil recovery: Fundamentals and selection criteria[J]. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2017, 101(15): 1–16.
- [20] GAO C H, SHI J, ZHAO F J. Successful polymer flooding and surfactant-polymer flooding projects at Shengli oilfield from 1992 to 2012[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2014, 4(1): 1–8.
- [21] 宫琦. 聚丙烯酰胺类油田化学剂生物毒性研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2020.
GONG Qi. Study of biotoxicity of acrylamide polymer as chemical agent used in the oil field[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2020.
- [22] 荣俊锋, 李龙洋, 巴鹏辉, 等. Fenton氧化协同活性炭吸附净化油田聚合物驱含PAM污水研究[J]. *应用化工*, 2020, 49(4): 940–944.
RONG Junfeng, LI Longyang, BA Penghui, et al. Study on purification of polymer flooding wastewater containing PAM in oil field by Fenton oxidation and activated carbon adsorption[J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(4): 940–944.
- [23] LIU Z M, GAO Z M, LU X G. Advanced treatment of pharmaceutical wastewater with a combined Fe-C microelectrolysis/EGSB system assisted by microalgae[J]. *Separation Science and Technology*, 2020, 56(16): 1–12.
- [24] XUE X F. Application research of internal electrolysis as pre-treatment for berberine wastewater biodegradation[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, 2009: 10–14.
- [25] LI X, JIA Y, QIN Y, et al. Iron-carbon microelectrolysis for wastewater remediation: Preparation, performance and interaction mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130483.
- [26] YANG Z M, MA Y P, LIU Y, et al. Degradation of organic pollutants in near-neutral pH solution by Fe-C microelectrolysis system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315: 403–414.
- [27] 王俊钧. 催化零价铁处理吉林化纤厂腈纶废水[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
WANG Junjun. Treatment on acrylic wastewater in Jilin chemical fiber factory by zero-valent iron[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [28] IKE I, LINDEN K, ORBELL J D, et al. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 651–669.
- [29] HE Q F, SI S H, SONG L S, et al. Refractory petrochemical wastewater treatment by $K_2S_2O_8$ assisted photocatalysis[J]. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2017, 26(4): 849–853.
- [30] MANI P, KIM Y, LAKHERA S, et al. Complete arsenite removal from groundwater by UV activated potassium persulfate and iron oxide impregnated granular activated carbon[J]. *Chemosphere*, 2021, 277: 130225.
- [31] LUTZE H, KERLIN N, SCHMIDT T C. Sulfate radical-based water treatment in presence of chloride: Formation of chlorate, inter-conversion of sulfate radicals into hydroxyl radicals and influence of bicarbonate[J]. *Water Research*, 2015, 72(1): 349–360.
- [32] HUANG Y, YU X B, GAN H H, et al. Degradation and chlorination mechanism of fumaric acid based on $SO_4^{\cdot-}$: An experimental and theoretical study[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(3): 1–10.
- [33] 王士顺. UV/NO₃-体系降解有机染料效能及机理研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2021.
WANG Shishun. Study on degradation efficiency and mechanism of organic dyes by UV/NO₃ system[D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2021.
- [34] ZHAN L M, LI W T, LIU L, et al. Degradation of micropollutants in flow-through VUV/UV/H₂O₂ reactors: Effects of H₂O₂ dosage and reactor internal diameter[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 110(12): 28–37.
- [35] LUTZE H, BAKKOUR R, KERLIN N, et al. Formation of bromate in sulfate radical based oxidation: Mechanistic aspects and suppression by dissolved organic matter[J]. *Water Research*, 2014, 53(4): 370–377.
- [36] HORI H, YAMAMOTO A, HAYAKAWA E, et al. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(7): 2383–2388.
- [37] 中华人民共和国生态环境部. 水质化学需氧量的测定重铬酸盐法: HJ 828—2017[S/OL]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Water quality-Determination of the chemical oxygen demand-Di chromate method: HJ 828-2017[S/OL]. Beijing: China Standard Publishing House, 2017.
- [38] WANG S N, YANG Q, CHEN F, et al. Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in water: A critical review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 927–942.
- [39] KASIRI M B, ALEBOYEH H, SALARY A. Modeling and optimization of heterogeneous photo-Fenton process with response surface methodology and artificial neural networks[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(21): 7970–7975.
- [40] AZIMI S C, SHIRINI F, PENDASHTEH A. Preparation and application of $\alpha-Fe_2O_3@TiO_2@SO_3H$ for photocatalytic degradation and COD reduction of woodchips industry wastewater[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(2): 1–24.
- [41] YANG L, XUE J M, HE L Y, et al. Review on ultrasound assisted persulfate degradation of organic contaminants in wastewater: Influences, mechanisms and prospective[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122146.