

# 沸石填料电化学反应器处理低浓度氨氮的影响因素和机理

林学聪, 汤培炜, 吴欣霓, 蔡娟娟, 黄隽萍, 谢芳, 潘涌璋\*

(暨南大学环境学院, 广东 广州 510630)

**摘要:**采用沸石填料电化学反应器处理低浓度氨氮废水,研究了阳极材料、粒子电极、阴极材料、电流密度、初始 pH、曝气对氨氮去除效果的影响。结果表明,在钌铱锡阳极板(DSA)为阳极、活性炭纤维(ACF)为阴极、载铁斜发沸石为填料、电流密度为  $6 \text{ mA/cm}^2$ 、pH 为 5、曝气量为  $5 \text{ L/min}$  条件下,质量浓度为  $20 \text{ mg/L}$  的模拟氨氮废水经处理后出水氨氮质量浓度为  $3 \text{ mg/L}$  左右,且出水水质清澈。 $\text{NH}_4^+$  在直流电场作用下向阴极定向移动,曝气对阳极处理氨氮没有影响, $\cdot\text{OH}$  氧化氨氮可使氨氮质量浓度降低一半左右,氨氮降低至一定质量浓度时, $\cdot\text{OH}$  无法继续对其氧化,阴极附近氨氮质量浓度在 20 min 后基本保持不变。

**关键词:**氨氮;沸石;羟基自由基;电化学氧化

**中图分类号:**U664.9+2

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2019)04-0126-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.04.028

## Affecting factors and mechanism of ammonia removal by electrochemical reactor packed with zeolite

LIN Xue-cong, TANG Pei-wei, WU Xin-ni, CAI Juan-juan, HUANG Jun-ping, XIE Fang, PAN Yong-zhang\*

(School of Environmental, Jinan University, Guangzhou 510630, China)

**Abstract:** Low-concentration ammonia-containing wastewater is treated by an electrochemical reactor packed with zeolite. The effects of anode material, particle electrode, cathode material, current density, initial pH and aeration on the removal rate of ammonia are studied. The simulated ammonia-containing wastewater with a concentration of  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  can be treated into a clear effluent water with an ammonia concentration of about  $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  under the experimental conditions that ruthenium iridium tin anode plate is used as anode, activated carbon fiber is used as cathode, clinoptilolite loaded  $\text{Fe}^{2+}$  is used as filler, the current density is  $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , pH=5 and the aeration rate is  $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ .  $\text{NH}_4^+$  moves toward to cathode under the action of DC electric field. Aeration has no effect on the anode treatment of ammonia. About one half of ammonia can be removed by oxidation of  $\cdot\text{OH}$ . But  $\cdot\text{OH}$  cannot continue to oxidize ammonia when the concentration of ammonia drops to a certain value. The concentration of ammonia near the cathode remains unchanged basically after 20 minutes.

**Key words:** nitrogen in ammonia; zeolite; hydroxyl radical; electrochemical oxidation

氨氮是水体中重要的常见污染物之一,具有来源广泛、危害大的特点,对水中生物和人体都具有危害性。目前,国内外氨氮废水的处理方法主要有气浮法<sup>[1]</sup>、生物脱氮法<sup>[2]</sup>、折点加氯法<sup>[3]</sup>、离子交换法<sup>[4]</sup>、物理吸附法<sup>[5]</sup>和电化学氧化法<sup>[6-9]</sup>等。其中,电化学氧化法由于具有占地面积少、操作简单、不用外加电解质、不造成二次污染等优点而引起广泛关注<sup>[10-11]</sup>。三维电极法是一种较新型的电化学处理方法,相对传统的二维电极电化学氧化法,有较高的面体比、电流效率高、时空产率大<sup>[12-13]</sup>。目前,三维电极在有机废水<sup>[14]</sup>、含酚废水<sup>[15]</sup>、印染废水<sup>[16]</sup>、生

活污水<sup>[17]</sup>等方面应用广泛,并取得较好的处理效果。常用的粒子电极材料主要有金属导体、导电陶瓷、铁氧体、玻璃球、塑料球、石墨及活性炭等。填料的功能是在电场中由于感应而形成复极性粒子电极,因此三维电极的填料必须具备一定的导电性,但同时要避免反应器中因填料直接接触而引起的短路电流。考虑到沸石对氨氮具有良好的吸附性能,电化学氧化法可以让沸石再生的过程中同时处理氨氮<sup>[18-20]</sup>,沸石对氨氮的吸附能力在电解前后无明显区别<sup>[21]</sup>。在前人研究的基础上结合处理效果高效快速的电 Fenton 法,笔者采用沸石填料电化学反应

收稿日期:2018-08-07;修回日期:2019-01-29

基金项目:2017 年度广东省大学生创新创业训练计划项目(1055917050)

作者简介:林学聪(1992-),男,硕士研究生,研究方向为水污染控制与技术,1225190762@qq.com;潘涌璋(1964-),男,博士,教授,主要研究方向为水污染防治技术,通讯联系人,tpyz@jnu.edu.cn。

器进行低浓度氨氮废水的处理研究,考察粒子电极、阳极材料、阴极材料、电流密度、初始 pH、曝气等因素对氨氮去除效果的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示。实验装置主要由直流稳压电源、电解槽和曝气设备组成。电解槽由有机玻璃制成,槽内尺寸为 150 mm×80 mm×150 mm,有效容积为 1.5 L。阳极材料采用钉铍锡阳极板(DSA),阴极采用 4 种常见的阴极材料,阴阳极板尺寸均为 150 mm×150 mm×1.5 mm。沸石颗粒填充在阴阳极板之间,填料底部均匀通入压缩空气,通过空气压缩机与流量计控制气量。直流稳压电源可提供 0~60 V/0~15 A 的直流电。

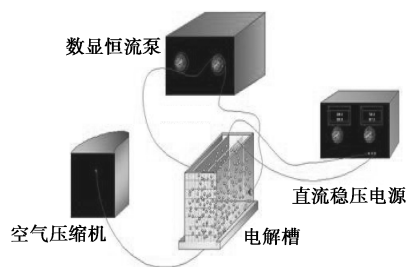


图 1 实验装置图

### 1.2 沸石的预处理

以市购的斜发沸石和丝光沸石为电解槽填料,粒径为 20~40 目(约 0.90~0.45 mm)。为了避免因沸石对氨氮的吸附而引起氨氮去除效率的计算误差,首先将沸石颗粒经过氨氮废水吸附饱和和处理。为了提高沸石颗粒的导电性,对沸石颗粒进行载铁处理:在一定浓度的  $\text{FeSO}_4$  溶液中浸泡 24 h 后,用蒸馏水洗净放于 105℃ 的烘箱中烘干,使用前再进行氨氮饱和吸附处理。

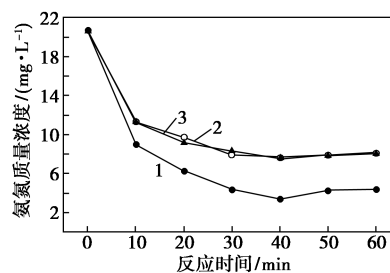
### 1.3 实验方法

利用  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和去离子水配制成初始质量浓度为 20 mg/L 的模拟污水。在相同条件下,通过改变单因素的方法来考察各影响因素对氨氮去除效果的影响。实验过程中,每隔 10 min 取样 1 次,定型滤纸过滤后再进行氨氮浓度检测,氨氮浓度用纳氏试剂分光光度法测定。反应完成后,洗净电极板浸泡在一定浓度的硫酸溶液中,沸石颗粒用水洗净再进行饱和处理。pH 采用 PHS-25C 型酸度计测定。pH 采用 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或者 1 mol/L NaOH 进行调节。实验过程中使用的试剂均为分析纯。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阳极材料对氨氮去除效果的影响

在活性碳纤维(ACF)为阴极,载铁斜发沸石为填料,电流密度为 6 mA/cm<sup>2</sup>,pH 为 5,曝气量为 5 L/min 的条件下,改变阳极材料进行实验。阳极材料对氨氮去除效果的影响如图 2 所示。



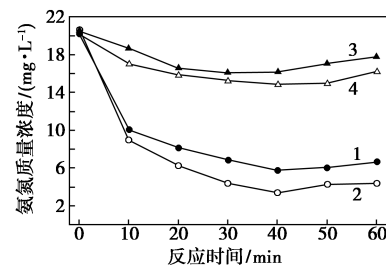
1—DSA;2—不锈钢;3—铁板

图 2 阳极材料对氨氮去除效果的影响

由图 2 可以看出,以 ACF 为阴极,DSA、铁和不锈钢为阳极的氨氮去除率分别为 83.6%、61.0% 和 62.6%。DSA 极板对工作电压要求低、能耗小、析氧电位高、氧化膜层能够提高电极和基体的附着力,具有良好的稳定性和电催化活性,对氨氮的氧化具有非常好的效果。随着反应时间的延长,采用铁板作为阳极的电解体系中污水的颜色由最初的无色逐渐变成了红褐色,底部产生很多絮状物,絮状物覆盖在极板上使得极板氧化性降低。反应过程中,沸石在反应一段时间后逐渐趋于饱和,部分吸附不牢固的氨氮从沸石上脱附,导致 40 min 后质量浓度逐渐回升。不锈钢阳极和铁板阳极对氨氮处理效果相差不大,DSA 阳极效果最佳,接下来其他实验因素的考察均采用 DSA 作为阳极。

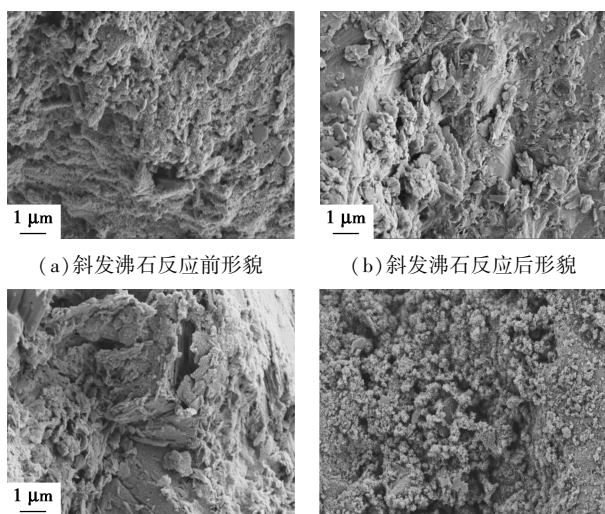
### 2.2 填充粒子种类对氨氮去除效果的影响

在 DSA 为阳极,ACF 为阴极,电流密度为 6 mA/cm<sup>2</sup>,pH 为 5,曝气量为 5 L/min 的条件下,改变填充粒子种类进行实验。填充粒子种类对氨氮去除效果的影响如图 3、图 4 及表 1 所示。



1—斜发沸石;2—载铁斜发沸石;3—丝光沸石;4—载铁丝光沸石

图 3 填充粒子种类对氨氮去除效果的影响



(a) 斜发沸石反应前形貌 (b) 斜发沸石反应后形貌  
(c) 载铁斜发沸石反应前形貌 (d) 载铁斜发沸石反应后形貌

图 4 反应前后的斜发沸石、载铁斜发沸石的形貌

表 1 ACF 极板的 BET 分析

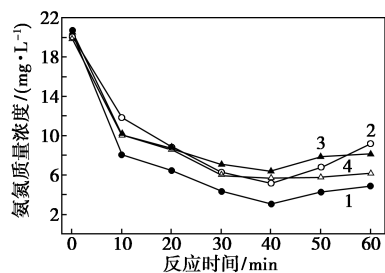
材料	测定内容	反应前	反应后
ACF	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	1780.4682	1688.4453
	孔径/nm	2.21410	2.33212
	孔容积/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	0.985534	0.999675
丝光沸石	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	64.2250	50.5466
	孔径/nm	24.64938	27.77432
	孔容积/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	0.395776	0.399976
斜发沸石	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	6.1782	5.7089
	孔径/nm	70.6143	74.8865
	孔容积/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	0.109067	0.177608
载铁斜发沸石	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	6.9904	6.1704
	孔径/nm	11.73861	12.00436
	孔容积/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	0.020514	0.087654

图 3、图 4 及表 1 可以看出,斜发沸石对氨氮的处理效果要好于丝光沸石,且载铁斜发沸石对氨氮的处理效果最好。斜发沸石和丝光沸石相比,斜发沸石具有更大孔径,但是比表面积、孔容积更小。载铁斜发沸石和天然斜发沸石相比,表面层状结构更明显,整体结构更蓬松。电化学反应器中填充的天然沸石表面杂质增多,部分孔洞出现坍塌的现象,晶体结构遭到破坏。载铁沸石反应后表面杂质也有增多的现象,但晶体结构基本没有遭到破坏。这是由于沸石载铁后,铁离子的存在使得氨氮在沸石上被集中去除,减轻了氨氮对沸石孔洞的挤压,降低了空洞的吸附压力,因而延长了沸石的使用寿命。

### 2.3 阴极材料对氨氮去除效果的影响

在 DSA 为阳极,载铁斜发沸石为填料,电流密度为  $6 \text{ mA/cm}^2$ , pH 为 5,曝气量为  $5 \text{ L/min}$  的条件下,改变阴极材料进行实验。阴极材料对氨氮去除

效果的影响如图 5 所示。



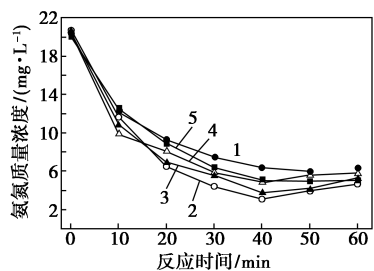
1—活性炭纤维;2—铁;3—不锈钢;4—钛网

图 5 阴极材料对氨氮去除效果的影响

由图 5 可以看出,以 DSA 为阳极,ACF、铁、不锈钢、钛网为阴极的氨氮去除率分别为 83.6%、63.1%、71.4%、56.7%。反应前后 ACF 的比表面积、孔径及孔容积大小变化不大,说明电化学氧化氨氮过程中 ACF 的吸附性能几乎不受影响。ACF 兼具吸附和还原双重作用,溶液中可产生更多  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  在电场作用下发生反应产生更多的  $\cdot\text{OH}$ 。因此,ACF 作为阴极相较于铁、不锈钢、钛网的氨氮去除效果更好。

### 2.4 电流密度对氨氮去除效果的影响

在 DSA 为阳极,ACF 为阴极,载铁斜发沸石为填料,pH 为 5,曝气量为  $5 \text{ L/min}$  的条件下,改变电流密度进行实验。电流密度对氨氮去除效果的影响如图 6 所示。



1— $4 \text{ mA/cm}^2$ ;2— $5 \text{ mA/cm}^2$ ;3— $6 \text{ mA/cm}^2$ ;  
4— $7 \text{ mA/cm}^2$ ;5— $8 \text{ mA/cm}^2$

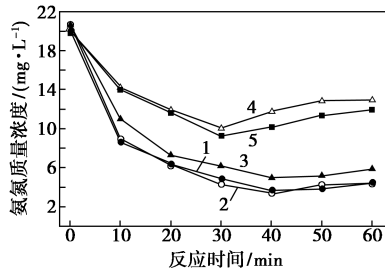
图 6 电流密度对氨氮去除效果的影响

由图 6 可以看出,随着电流密度的不断增大,氨氮去除率呈不断增加的趋势。在同种电解条件下,电流密度越大,则阳极的电流电位越高,由此产生的  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  等强氧化物质增多,使得极板表面的电化学氧化和水样中间接反应程度增大, $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{2+}$  的 Fenton 反应增强,加快了电 Fenton 的链反应,从而提高了氨氮去除率。然而,过高的电流密度会造成阳极极化、加重析氧等副反应,引起短路电流与旁路电流,从而降低电解效率。综合考虑经济成本

和氨氮的去除效果,选择电流密度为  $6 \text{ mA/cm}^2$ 。

## 2.5 pH 对氨氮去除效果的影响

在 DSA 为阳极, ACF 为阴极, 载铁斜发沸石为填料, 电流密度为  $6 \text{ mA/cm}^2$ , 曝气量为  $5 \text{ L/min}$  的条件下, 改变 pH 进行实验。pH 对氨氮去除效果的影响如图 7 所示。



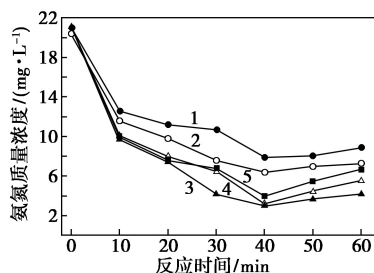
1—pH=3.1; 2—pH=5; 3—pH=7.1; 4—pH=9.2; 5—pH=11.1

图 7 pH 对氨氮去除效果的影响

由图 7 可以看出, 酸性条件下的氨氮去除效果明显好于碱性。溶液 pH 不仅影响主电极和粒子电极对氨氮的吸附, 也影响主电极和粒子电极表面的电荷, 从而影响整个体系的电催化氧化效率。酸性条件下, 大量的  $\text{Fe}^{2+}$  在构成电 Fenton 反应中起到了催化剂的作用, 有利于氨氮去除。少量的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  构成的铁的氢氧化物絮凝物对氨氮去除影响不大。但 pH 越低, 越有利于  $\text{H}^+$  在阴极板和粒子电极的阴极端还原成  $\text{H}_2$ , 减少了  $\text{H}_2\text{O}_2$  产率, 从而减少羟基自由基的产率。在碱性条件下, 铁的氢氧化物絮凝物的生成反应加速, 絮凝物覆盖在粒子电极表面, 使其失去催化活性, 严重影响粒子电极的复极化过程和粒子电极电化学的氧化降解过程。在电解过程中, 要想控制氨氮去除的主反应占据主导地位, 减少副反应的发生, 必须严格控制好反应体系的 pH。

## 2.6 曝气对氨氮去除效果的影响

在 DSA 为阳极, ACF 为阴极, 载铁斜发沸石为填料, 电流密度为  $6 \text{ mA/cm}^2$ , pH 为 5 的条件下, 改变曝气量进行实验。曝气对氨氮去除效果的影响如图 8 所示。



1—1 L/min; 2—3 L/min; 3—5 L/min; 4—7 L/min; 5—9 L/min

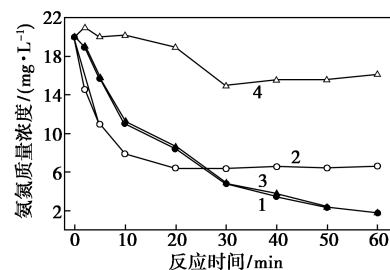
图 8 曝气对氨氮去除效果的影响

由图 8 可以看出, 曝气可以加快反应器内液体传质速度, 空气起到搅拌作用, 使粒子电极处于流化态, 消除浓度极化现象, 同时提供氧气, 氧气在阴极上氧化成  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 与  $\text{Fe}^{2+}$  发生电 Fenton 反应生成氧化性更强的  $\cdot\text{OH}$ , 氨氮去除效果加强。此外, 空气中的曝气量增大到一定程度后, 氧气的溶解达到饱和, 曝气量过大, 提供的氧气不能完全利用。过大的曝气量使得氨氮不能在粒子电极表面停留, 来不及与电极表面产生的活化物反应便离开, 不利于氨氮的去除。

## 2.7 反应器氧化机理的初步探讨

### 2.7.1 阴阳极附近氨氮质量浓度的变化

在 DSA 为阳极, ACF 为阴极, 载铁斜发沸石为填料, 电流密度为  $6 \text{ mA/cm}^2$ , pH 为 5 的条件下, 在阴阳极板之间加入阳离子交换膜, 分别在曝气和不曝气的条件下取阴阳两极附近的水样进行测定, 观察反应过程中阴阳两极附近氨氮质量浓度的变化情况, 结果如图 9 所示。



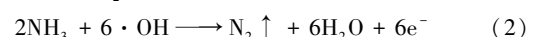
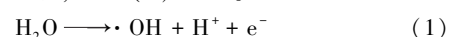
1—曝气阳极附近; 2—曝气阴极附近;  
3—不曝气阳极附近; 4—不曝气阴极附近

图 9 阴阳两极附近氨氮浓度

由图 9 可以看出, 不曝气时, 阳极附近的氨氮质量浓度下降效率一直高于阴极附近的氨氮质量浓度下降效率。曝气情况下, 反应前 20 min, 阴极附近的氨氮质量浓度下降效率高于阳极附近的氨氮质量浓度下降效率。曝气对阳极处理氨氮的效果没有影响。 $\text{NH}_4^+$  在直流电场作用下通过阳离子交换膜向阴极定向移动, 阴极附近浓度上升。

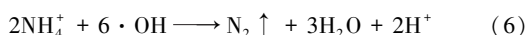
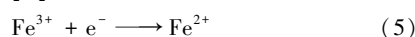
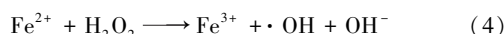
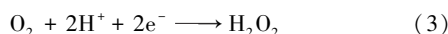
### 2.7.2 阳极对氨氮的氧化作用

阳极附近氨氮质量浓度下降主要有 2 种原因: 第 1 种是  $\text{NH}_4^+$  在直流电场作用下通过阳离子交换膜向阴极定向迁移, 氨氮质量浓度得以下降; 第 2 种是酸性溶液中的  $\text{H}_2\text{O}$  在阳极表面放电并生成吸附的  $\cdot\text{OH}$ , 如式 (1) 所示。吸附的  $\cdot\text{OH}$  在阳极上把氨氮氧化成氮气和水的, 如式 (2) 所示。



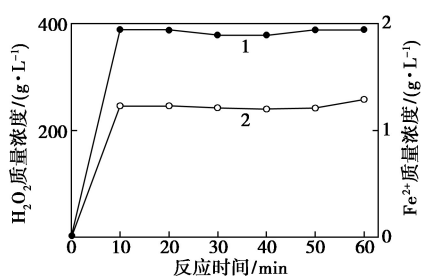
### 2.7.3 阴极对氨氮的氧化作用

活性炭纤维(ACF)材料具有较大的比表面积和丰富的微孔结构,在通电情况下除了有较好的还原作用外,还具有较好的吸附作用,可以吸附部分氨氮。在曝气情况下,ACF 与氨氮的接触机会增加,从而加强了对氨氮的吸附。通入的氧气或空气在阴极上被还原为  $H_2O_2$ ,如式(3)所示。由于体系中有  $Fe^{2+}$ ,反应体系中将会发生 Fenton 反应,如式(4)所示。 $Fe^{3+}$ 的还原电位比  $O_2$ 的初始还原电位高,因此  $Fe^{3+}$ 于  $O_2$ 还原的同时还原再生为  $Fe^{2+}$ ,如式(5)所示。电解反应和 Fenton 反应生成  $\cdot OH$ 的氧化电位达 2.8 V,具有很强的氧化能力。电解体系中的氨氮在  $\cdot OH$ 作用下发生快速氧化反应而去除。因此,曝气条件下反应前 20 min,阴极附近的氨氮质量浓度的下降效率要高于阳极附近的氨氮质量浓度下降效率。



### 2.7.4 沸石对氨氮的电吸附作用

沸石本身是一种良好的吸附材料,其较大的比表面积和较好的阳离子交换能力对溶液中的氨氮有良好的吸附作用。在 DSA 为阳极,ACF 为阴极,载铁斜发沸石为填料,电流密度为 6 mA/cm<sup>2</sup>,pH 为 5,曝气量为 5 L/min 条件下,检测  $H_2O_2$ 和  $Fe^{2+}$ 的质量浓度。结果如图 10 所示。



1— $H_2O_2$  的质量浓度;2— $Fe^{2+}$  的质量浓度

图 10  $H_2O_2$  和  $Fe^{2+}$  的质量浓度变化情况

沸石填料在电场作用下变成带电粒子,使溶液中的铵根离子强制性地朝沸石表面移动,得以在沸石表面集中被氧化。体系中的铁离子来源于载铁沸石。从图 10 中可以看出,溶液中检测到的铁离子质量浓度很低,且铁离子质量浓度随着氨氮质量浓度下降基本不变,说明少量铁离子在电场作用下从沸石中析出。但该部分铁离子没有参与氨氮的氧化反应,因此其质量浓度保持不变。实验结果表明,氨氮

是被吸附到沸石上之后,在沸石中与铁离子接触并发生氧化反应而去除的。沸石填充电化学反应器处理氨氮污水的过程中涉及到的吸附主要是电吸附。

## 3 结论

以 DSA 为阳极,ACF 为阴极,载铁斜发沸石为填充材料的三维电极反应器能短时高效地去除水中氨氮,在最佳实验条件下,40 min 内氨氮去除率可达 85%。阳极区域的氨氮电解过程中质量浓度一直下降,阴极区域的氨氮质量浓度降低至 6.4 mg/L 时便几乎保持不变。曝气对阳极处理氨氮没有影响。电 Fenton 反应主要发生在阴极区域, $\cdot OH$ 氧化氨氮可使氨氮质量浓度降低一半左右。电化学法和 Fenton 法相结合是一种有效去除城市废水中的氨氮的方法,下一步将更为深入地探讨其机理。

## 参考文献

- [1] Ferraz F M, Povinelli J, Vieira E M. Ammonia removal from landfill leachate by air stripping and absorption [J]. *Environmental Technology*, 2013, 34(15): 2317-2326.
- [2] Iliés P, Mavinic D S. The effect of decreased ambient temperature on the biological nitrification and denitrification of a high ammonia landfill leachate [J]. *Water Research*, 2001, 35(8): 2065-2072.
- [3] Griffin A E, Chamberlin N S. Relation of ammonia-nitrogen to break-point chlorination [J]. *American Journal of Public Health and the Nation's Health*, 1941, 31(8): 803-808.
- [4] Jorgensen T C, Weatherley L R. Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants [J]. *Water Research*, 2003, 37(8): 1723-1728.
- [5] Lind B B, Ban Z, Byden S. Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite [J]. *Bioresource Technology*, 2000, 73(2): 169-174.
- [6] 尚晓, 杨宇栋, 李晓婷, 等. 电解脱氮除磷整合工艺处理养猪废水的研究 [J]. *中国给水排水*, 2010, 26(23): 101-104.
- [7] Qin Mohan, Molitor Hannah, Brazil Brian, *et al.* Recovery of nitrogen and water from landfill leachate by a microbial electrolysis cell-forward osmosis system [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 485-492.
- [8] Chen Junshui, Liu Meichuan, Zhang Li, *et al.* Application of nano  $TiO_2$  towards polluted water treatment combined with electro-photochemical method [J]. *Water Research*, 2003, 37(16): 3815-3820.
- [9] Hugo Olvera-Vargas Nihal Oturan Didier Buisson Eric D. van Hullebusch, Electro-Oxidation of the pharmaceutical furosemide: Kinetics, mechanism, and by-products [J]. *Clean-Soil Air Water*, 2015, 43(11): 1455-1463.
- [10] Miao Li, Chuanping Feng, Zhenya Zhang, *et al.* Electrochemical reduction of nitrate using various anodes and a Cu/Zn cathode [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(10): 1853-1856.

(下转第 132 页)

用,其主要原因有 2 个方面:一是在污泥活性炭制备过程中活化剂的使用量太大,造成污泥活性炭的制备成本居高不下,难以工业化推广;二是制得的污泥活性炭部分参数较低,吸附性能不太理想。鉴于此,本课题组采用了一种新型污泥活性炭活化剂<sup>[12]</sup>。在此基础上,对制得的污泥活性炭进行改性处理,以进一步提升其对污染物的吸附性能<sup>[13-15]</sup>。

在国际上,将屠宰废水散发出来的臭味强度等级确定为 4~5 级,属于无法忍受的严重恶臭级别<sup>[16]</sup>,其臭味大、污染物浓度高,属间歇性排水,对大量存在的分散性屠宰场来说,存在严重的“散乱污”问题,若采用传统的废水处理工艺进行处置,其管理难度与运行成本将是主要障碍,并严重制约此类废水的达标排放。随着国家对“黑臭水体”监管力度的加强,屠宰废水的处理与处置再次进入了公众的视野并引起了广泛关注。活性炭吸附法因在废水处理领域具备效率高、灵活性好、操作简便、成本低廉等优点而备受青睐<sup>[17]</sup>。

因此,笔者以剩余污泥为原料,废弃的钛白废酸为活化剂,制备污泥活性炭,以  $H_2O_2$  为改性剂,对污泥活性进行改性处理,并将改性后的污泥活性炭用于屠宰废水的处理,从而为新型活化剂的选用、钛白废酸的资源化利用以及屠宰废水的高效便捷处理提供一种新的选择。

## 1 材料与仪器

### 1.1 材料来源及性质

实验用污泥取自重庆市某城市污水处理厂二沉池剩余污泥;钛白废酸取自重庆市某钛白粉生产企

业;屠宰废水取自重庆市某食品加工公司。经检测,污泥基本性质如下:pH=6.82、含水率为 76.3%、挥发性固体质量分数为 59.9%、灰分质量分数为 40.1%;钛白废酸基本性质如下:硫酸质量浓度 $\approx$ 20%、 $Fe^{2+}$ 质量浓度=3.49%、密度=1.33 g/mL;屠宰废水基本性质如下:pH=6.37、COD=1 020 mg/L、TP=16.1 mg/L。

### 1.2 实验仪器

BSA224S 型电子天平、721 型分光光度计、GZX-DH.400BS 型电热干燥箱、SL-100 型高速多功能粉碎机、SHA-B 型恒温水浴振荡器、2.5-10 型马弗炉、DRB200 消解器、DR2800 分光光度计、DR5000 型紫外分光光度计、HCA-100 型 COD 消解器、PHSJ-4F 型 pH 计、LDZX-50KBS 型压力蒸汽灭菌器、ASAP2020 型比表面和孔径分析仪。

## 2 实验

### 2.1 SAC 的制备

将脱水污泥于 103~105℃ 下烘干至恒重,待样品冷却后研磨过 100 目筛,将干污泥粉末与钛白废酸按 1:3 的固液比搅拌均匀,在室温下浸渍活化 24 h。将活化样品烘干至恒重后以 15℃/min 的升温速率升至 350℃ 并高温炭化 75 min。待样品冷却后用 10% HCl 反复清洗数次至洗液澄清,然后用 70℃ 去离子水润洗至洗液为中性。随后将样品烘干至恒重,待样品冷却后研磨过 100 目筛,即制得 SAC。

### 2.2 SAC 的改性

用  $H_2O_2$  对 SAC 进行改性处理制备 MAC,以制得的 MAC 碘吸附值、比表面积、总孔容和含氧官能

(上接第 130 页)

- [11] Chakrabarti M H, Saleem M, Ifan M F, *et al.* Application of waste derived activated carbon felt electrodes in minimizing NaCl use for electrochemical disinfection of water [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2011, 6(10): 4470-4480.
- [12] Nageswara Rao Neti, Rohit Misra, Nitin Gedam, *et al.* Kinetics of electrooxidation of landfill leachate in a three-dimensional carbon bed electrochemical reactor [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(9): 1206-1212.
- [13] 熊英健, 范娟, 朱锡海. 三维电极电化学水处理技术研究现状及方向 [J]. *工业水处理*, 1998, 18(1): 5-8.
- [14] 柴立元, 尤翔宇, 舒余德, 等. 三维电极电化学反应器降解有机废水中的 EDTA [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2010, 41(4): 1240-1245.
- [15] 杨昌柱, 崔艳萍, 黄健, 等. 三维电极反应器氧化降解苯酚 [J]. *化工进展*, 2006, 25(5): 551-556.
- [16] 张斌, 刘井军, 车玉泉. 三维电极法处理印染废水的实验研究 [J]. *吉林化工学院学报*, 2005, 22(4): 19-21.
- [17] 刘珊, 孙宏亮, 孙大鹏, 等. 电化学氧化法处理生活污水的研究 [J]. *应用化工*, 2007, 36(6): 567-569.
- [18] Li Miao, Feng Chuanping, Zhang Zhenya, *et al.* Electrochemical reduction of nitrate using various anodes and a Cu/Zn cathode [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 127(3): 161-166.
- [19] Lei Xiaohui, Li Miao, Zhang Zhenya, *et al.* Electrochemical regeneration of zeolites and the removal of ammonia [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1-3): 746-750.
- [20] Ding Jing, Zhao Qingliang, Wei Liangliang, *et al.* Ammonium nitrogen removal from wastewater with a three-dimensional electrochemical oxidation system [J]. *Water Science and Technology*, 2013, 68(3): 552-559.
- [21] Huang Y, Song C, Li L, *et al.* The mechanism and performance of zeolites for ammonia removal in the zeolite packed electrolysis reactor [J]. *Electrochemistry*, 2014, 82(7): 557-560. ■