



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109179860 A

(43)申请公布日 2019.01.11

(21)申请号 201810988197.2

(22)申请日 2018.08.28

(71)申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西  
大直街92号

(72)发明人 赵庆良 王维业 王琨 姜珺秋  
丁晶 史珂

(74)专利代理机构 哈尔滨市文洋专利代理事务  
所(普通合伙) 23210

代理人 王艳萍

(51)Int.Cl.

C02F 9/14(2006.01)

C02F 1/467(2006.01)

C02F 3/00(2006.01)

C02F 3/28(2006.01)

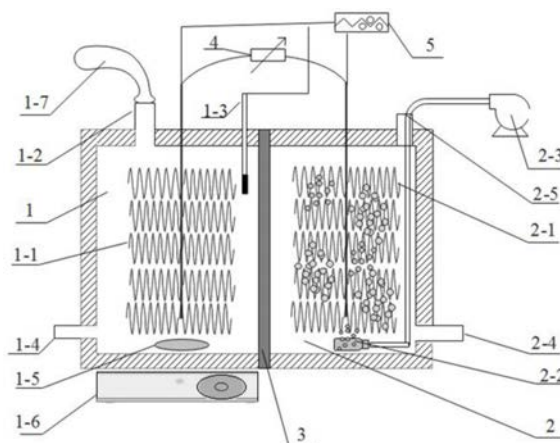
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

## (54)发明名称

一种同步催化氧化二级出水中难降解污染物与降解剩余污泥的方法

## (57)摘要

一种同步催化氧化二级出水中难降解污染物与降解剩余污泥的方法。它涉及二级尾水催化氧化处理、剩余污泥降解的方法。它是要解决现有的水中难降解污染物和剩余污泥处理成本高、资源化利用率低的问题。本方法：一、组建生物电化学耦合电芬顿反应系统；二、将营养液和电子受体溶液分别加入阳极室与阴极室，并将剩余污泥接种于阳极室，以含铁氧化物的碳刷作为复合阴极；培养至输出电压稳定且大于0.65V，启动成功；三、将待处理剩余污泥与含难降解污染物的二级出水分别加入阳极室与阴极室，进行同步处理；本方法的难降解污染物的处理率可达62%~99%，剩余污泥中有机物的降解率为40%~65%。可用于二级出水和剩余污泥的同步处理。



1. 一种同步催化氧化二级出水中难降解污染物与降解剩余污泥的方法,其特征在于该方法按以下的步骤进行:

一、构建生物电化学耦合电芬顿同步降解系统:该反应系统由阳极室(1)、阴极室(2)、质子交换膜(3)、外电阻(4)及多通道数据采集器(5)组成;质子交换膜(3)设置在阳极室(1)与阴极室(2)之间;阳极室(1)中部放置碳纤维刷(1-1)作为阳极,其顶部设有集气口(1-2)、集气袋(1-7),甘汞参比电极(1-3)部分插入阳极室内,阳极室下方设置取样口(1-4),阳极室底部放置转子(1-5),与磁力搅拌器(1-6)配合用于搅拌;阴极室(2)中部放置含铁复合电极(2-1)作为阴极,阴极正下方放置曝气头(2-2),与曝气泵(2-3)用橡胶管相连,阴极室下方设置取样口(2-4),阴极室上方设置开口(2-5);所述阳极(1-1)与阴极(2-1)通过导线与外电阻(4)串联,同时所述阳极(1-1)、阴极(2-1)以及参比电极(1-3)通过导线与多通道数据采集器(5)相连,记录该系统的电化学数据;

二、同步降解系统的启动:将含有厌氧电活性菌的剩余污泥与阳极营养液以(30~35):1的体积比加入系统的阳极室(1)内,将阴极电子受体溶液加入系统的阴极室(2)内,使用磁力搅拌器对阳极室1内剩余污泥进行搅拌,启动期间保持阳极室(1)的密封性以保证其厌氧状态,每5天更换一次阳极室(1)的剩余污泥与阳极营养液,每2天更换一次阴极电子受体溶液;当整个系统的输出电压持续稳定在0.65V以上后,则为启动成功;

三、进行二级出水中难降解污染物与剩余污泥的同步降解:系统启动成功后,将待处理的剩余污泥加入至阳极室(1),将含难降解污染物的二级出水加入至阴极室(2),保证阳极室(1)厌氧环境的同时,对阴极室(2)曝气;40天更换一次阳极室(1)剩余污泥,2天更换一次阴极室(2)二级出水,完成二级出水中难降解污染物催化氧化与剩余污泥的同步降解。

2. 根据权利要求1所述的一种同步催化氧化二级出水中难降解污染物与降解剩余污泥的方法,其特征在于步骤一中所述的含铁复合电极(2-1)为Fe&Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/碳纤维或MnO<sub>2</sub>&Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/碳纤维。

3. 根据权利要求2所述的一种同步催化氧化二级出水中难降解污染物与降解剩余污泥的方法,其特征在于:Fe&Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/碳纤维的制备方法如下:将1.8g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O溶解在200ml的去离子水中,得到三价铁溶液;将3.6g NaBH<sub>4</sub>溶解在80ml的去离子水中,得到NaBH<sub>4</sub>溶液;将碳纤维刷洗净,在三价铁溶液中超声20min后,将NaBH<sub>4</sub>加入其中,之后用去离子水清洗,于105℃烘箱中烘3h,取出,将其放于有氮气保护的管式炉中,N<sub>2</sub>进气流速为50cm<sup>3</sup>/min,温度500℃,烧结3h,取出用去离子水清洗,得到Fe&Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/碳纤维。

4. 根据权利要求2所述的一种同步催化氧化二级出水中难降解污染物与降解剩余污泥的方法,其特征在于MnO<sub>2</sub>&Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/碳纤维的制作方法如下:按FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O的浓度为1mol/L、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的浓度为Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>配制FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的混合溶液;将碳纤维刷洗净后,将其浸渍在混合溶液中浸泡12h,之后将碳纤维刷于105℃烘箱中烘6h,取出,将碳纤维刷放于瓷舟中,将瓷舟放于有氮气保护的管式炉中,在N<sub>2</sub>进气流速为50cm<sup>3</sup>/min、温度为550℃的条件下烧结3h,降至常温,取出用去离子水清洗,在N<sub>2</sub>中干燥,得到MnO<sub>2</sub>&Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/碳纤维。

5. 根据权利要求1、2、3或4所述的一种同步催化氧化二级出水中难降解污染物与降解剩余污泥的方法,其特征在于步骤一中阳极室与阴极室的体积比在(1~1.7):1。

6. 根据权利要求1、2、3或4所述的一种同步催化氧化二级出水中难降解污染物与降解剩余污泥的方法,其特征在于步骤一中所述的质子交换膜为Nafion 117或Nafion 112。

7. 根据权利要求1、2、3或4所述的一种同步催化氧化二级出水中难降解污染物与降解剩余污泥的方法,其特征在在于步骤二中的启动阶段,系统外接电阻为1000欧姆。

8. 根据权利要求1、2、3或4所述的一种同步催化氧化二级出水中难降解污染物与降解剩余污泥的方法,其特征在在于步骤二中所述的阳极营养液是按每升营养液溶液中包含0.1g  $\text{MnSO}_4$ 、0.01g  $\text{CuSO}_4$ 、1.6g  $\text{NaHCO}_3$ 、0.06g  $\text{KCl}$ 、2.11g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、1.4g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、0.28g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、0.1g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、7mg  $\text{CaCl}_2$ 、0.5mg  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和10mg  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配制而成的。

9. 根据权利要求1、2、3或4所述的一种同步催化氧化二级出水中难降解污染物与降解剩余污泥的方法,其特征在在于步骤二中所述的阴极电子受体溶液是由铁氰化钾与磷酸二氢钾配制而成,其中铁氰化钾浓度为16.45g/L,磷酸二氢钾浓度为13.6g/L。

10. 根据权利要求1、2、3或4所述的一种同步催化氧化二级出水中难降解污染物与降解剩余污泥的方法,其特征在在于步骤三中的处理阶段,系统外接电阻为20~100欧姆。

## 一种同步催化氧化二级出水中难降解污染物与降解剩余污泥的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于生物电化学技术领域以及高级氧化技术领域,具体涉及一种实现含难降解污染物的二级出水降解和同步实现剩余污泥降解与资源化的方法。

### 背景技术

[0002] 生物质作为一种能源资源日益受到重视,是一类存在和分布十分广泛并且潜能蕴含巨大的能源形式,1kg生物质的化学需氧量相当于4kW·h的能量。微生物电化学系统是利用微生物作为催化剂,将生物质中的化学能转变为电能的系统,是一种有效回收能源和资源的新兴技术,已经受到全世界的普遍关注,MES系统中底物来源广泛,几乎所有可以被微生物氧化降解的污染物都可以作为MES的阳极底物,因此如今越来越多的剩余污泥可以作为MES系统中的阳极底物,一方面产生了电能,另一方面对剩余污泥本身进行了降解和减量,为剩余污泥的处理开辟了一个新的研究方法。现有的利用微生物电化学系统降解生物质的方法是,将剩余污泥等类型的生物质作为阳极底物,在阴极区加入电子受体,形成微生物电化学系统,从而将生物质中的化学能转变为电能,并且对阳极底物进行降解。如Jiang 2011年发表在《生物资源技术》(Bioresource Technology)中的文章《超声波预处理对微生物燃料电池中污泥的有机物降解和特性变化的影响》(Degradation and characteristic changes of organic matter in sewage sludge using microbial fuel cell with ultrasound pretreatment),即采用剩余污泥作为阳极底物,启动时间为20d,在运行过程中对污泥的VSS和有机物进行了有效减量,同时产生了电能。但是传统的利用生物电化学对剩余污泥进行降解的方法一方面需要在阴极添加电子受体,增加运行成本,另一方面产生的电能没有进行原位的利用,导致了绿色能源的流失。

[0003] 电芬顿技术是芬顿氧化与电化学技术的组合,是高级氧化技术中的一种,在对难降解有机污染物的处理方面有其独特的优势:电芬顿技术通过电化学还原现场产生过氧化氢,从而避免了传统芬顿反应中过氧化氢难以运输、储存的问题。另外,二价铁离子能够在阴极不断再生,减少了铁污泥的产生,现有的电芬顿技术,如Noshin 2016年发表在《化学与生物技术杂志》(Journal of Chemical Technology&Biotechnology)的文章《利用微生物燃料电池电芬顿系统产电并促进酒精发酵和葡萄糖降解》(Electricity generation, ethanol fermentation and enhanced glucose degradation in a bio-electro-Fenton system driven by a microbial fuel cell),其使用电芬顿法对草药废水的二级出水进行处理,在pH为3.0时,COD的处理效率可达84%。但是单独使用该技术能耗量高、均相催化剂易流失是该技术的缺点。

### 发明内容

[0004] 本发明是要解决现有的水中难降解污染物或剩余污泥处理成本高、资源化利用率低的技术问题,而提供一种同步催化氧化二级出水中难降解污染物与降解剩余污泥的方

法,利用生物电化学系统的产电性和阳极降解性以及电芬顿催化氧化技术的高效性,在一个系统中同步降解剩余污泥与二级出水中难降解污染物。

[0005] 本发明的一种同步催化氧化二级出水中难降解污染物与降解剩余污泥的方法,按以下的步骤进行:

[0006] 一、构建生物电化学耦合电芬顿同步降解系统:该反应系统由阳极室、阴极室、质子交换膜、外电阻及多通道数据采集器组成;质子交换膜在阳极室与阴极室中间;阳极室中部放置碳纤维刷作为阳极,其顶部设有集气口、集气袋,甘汞参比电极部分插入阳极室内,阳极室下方设置取样口,阳极室底部放置转子,与磁力搅拌器配合用于搅拌;阴极室中部放置含铁复合电极作为阴极,阴极正下方放置曝气头,与曝气泵用橡胶管相连,阴极室下方设置取样口,阴极室上方设置开口;所述阳极与阴极通过导线与外电阻串联,同时所述阳极、阴极以及参比电极通过导线与多通道数据采集器相连,记录该系统的电化学数据;

[0007] 二、同步降解系统的启动:将含有厌氧电活性菌的剩余污泥与阳极营养液以(30~35):1的体积比加入系统的阳极室内,将阴极电子受体溶液加入系统的阴极室内,使用磁力搅拌器对阳极室内剩余污泥进行搅拌,启动期间保持阳极室的密封性以保证其厌氧状态,每5天更换一次阳极室剩余污泥与阳极营养液,每2天更换一次阴极电子受体溶液;当整个系统的输出电压持续稳定在0.65V以上后,则为启动成功;

[0008] 三、进行二级出水中难降解污染物与剩余污泥的同步降解:系统启动成功后,将待处理的剩余污泥加入至阳极室,将含难降解污染物的二级出水加入至阴极室,保证阳极室厌氧环境的同时,对阴极室曝气;40天更换一次阳极室剩余污泥,2天更换一次阴极室二级出水,完成二级出水中难降解污染物催化氧化与剩余污泥的同步降解。

[0009] 本发明的出发点一方面是由于剩余污泥的高效处理、妥善处置与最大程度资源化是有效解决污泥二次污染的需要,而剩余污泥作为一种生物质,可以用于微生物电化学系统中的阳极底物,在产电的同时进行自身的降解和减量,是近几年新型的污泥资源化技术。本发明的出发点另一方面是由于随着我国工业化与城镇化进程不断推进、人们生活水平的逐步提高,中国的城市污水处理厂二级处理出水中含有越来越多种类的难降解污染物,其中以染料和抗生素类物质为主,限制了处理后水这一宝贵资源的再生利用,二级出水中的难降解物质的有效去除方法为高级氧化技术,电芬顿技术由于其无污染、降解程度高、反应条件温和等优点成为高级氧化技术中的重要选择,但是其较高的能耗量成为制约了该技术的实际应用。同时电芬顿体系的稳定运行需要持续稳定的电子参与反应,而剩余污泥由于其丰富的有机质含量及溶解性有机物逐步水解溶出的特性,当将其作为微生物电化学系统的阳极底物时,可向外产生持续稳定的电子,若将其提供给电芬顿系统,不但可实现生物电的原位利用,又可为芬顿体系的持续反应提供稳定的电子供给。

[0010] 本发明利用微生物电化学系统中阳极电势一般为-0.3至0.5V,足以驱动阴极氧还原生产 $H_2O_2$ 所需的阴极电势为0.269V VS NHE这一原理,将氧气分子作为微生物电化学耦合电芬顿系统的阴极电子受体,一方面可以产生过氧化氢进而与含铁复合阴极发生芬顿反应产生羟基自由基从而对阴极室难降解污染物进行降解;另一方面促进了阳极室内剩余污泥的降解与产电,从而实现阳极剩余污泥和阴极难降解污染物的同步处理。

[0011] 本系统的作用原理为:在本系统的阳极室,阳极的生物膜系统利用系统启动阶段富集的产电微生物(如Geobacter等)对生物质进行降解,主要是电化学活性菌利用阳极室

内污泥的厌氧发酵过程产生的小分子有机物进行生长和代谢,加速污泥中有机物降解的同时,产生了电子和氢离子,电子通过电路进入阴极,氢离子通过质子交换膜进入阴极室;在阴极室,氧气与电子和氢离子原位生成过氧化氢,在二价铁离子存在的情况下,发生芬顿反应,形成 $\cdot\text{OH}$ ,从而对阴极室中的目标污染物进行降解。因此,本耦合系统可以在阳极室对生物质进行降解的同时,将产生的生物电应用于阴极室的电芬顿反应,从而对阴极室目标污染物进行同步的降解。该系统对不同种类的二级尾水难降解污染物在12~24小时处理率可达62%~99%,剩余污泥中有机物在40天左右降解率可达40%~65%。

[0012] 本发明的方法,将阴阳极污染物在同一系统中同步去除的方法,两者均可达到稳定减量的降解效果,同时无需外部电源,从而完成了绿色、自驱无能耗同步降解剩余污泥与二级出水的操作,达到“以废治废、双室双效”的目的,为生物电的利用以及污染物的降解的发展创造了新的方向,为剩余污泥的稳定化、无害化处理与污水厂二级出水的深度处理提供绿色、高效、低成本的新的思路,具有重要的环境意义。

### 附图说明

[0013] 图1是本发明生物电化学耦合电芬顿同步降解系统示意图。其中1为阳极室,2为阴极室,3为质子交换膜,4为外电阻,5为多通道数据采集器。1-1为碳纤维刷,1-2为阳极集气口,1-7为集气袋,1-3为甘汞参比电极,1-4为阳极取样口,1-5为转子,1-6为磁力搅拌器,1-7为集气袋;2-1为含铁复合电极,2-2为曝气头,2-3为曝气泵,2-4为阴极取样口,2-5为阴极开口。

### 具体实施方式

[0014] 具体实施方式一:本实施方式的一种同步催化氧化二级出水中难降解污染物与降解剩余污泥的方法,按以下的步骤进行:

[0015] 一、构建生物电化学耦合电芬顿同步降解系统:该反应系统由阳极室1、阴极室2、质子交换膜3、外电阻4及多通道数据采集器5组成;质子交换膜3设置在阳极室1与阴极室2之间;阳极室1中部放置碳纤维刷1-1作为阳极,其顶部设有集气口1-2、集气袋1-7,甘汞参比电极1-3部分插入阳极室内,阳极室下方设置取样口1-4,阳极室底部放置转子1-5,与磁力搅拌器1-6配合用于搅拌;阴极室2中部放置含铁复合电极2-1作为阴极,阴极正下方放置曝气头2-2,与曝气泵2-3用橡胶管相连,阴极室下方设置取样口2-4,阴极室上方设置开口2-5;所述阳极1-1与阴极2-1通过导线与外电阻4串联,同时所述阳极1-1、阴极2-1以及参比电极1-3通过导线与多通道数据采集器5相连,记录该系统的电化学反应数据;

[0016] 二、同步降解系统的启动:将含有厌氧电活性菌的剩余污泥与阳极营养液以(30~35):1的体积比加入系统的阳极室1内,将阴极电子受体溶液加入系统的阴极室2内,使用磁力搅拌器对阳极室1内剩余污泥进行搅拌,启动期间保持阳极室1的密封性以保证其厌氧状态,每5天更换一次阳极室1的剩余污泥与阳极营养液,每2天更换一次阴极电子受体溶液;当整个系统的输出电压持续稳定在0.65V以上后,则为启动成功;

[0017] 三、进行二级出水中难降解污染物与剩余污泥的同步降解:系统启动成功后,将待处理的剩余污泥加入至阳极室1,将含难降解污染物的二级出水加入至阴极室2,保证阳极室1厌氧环境的同时,对阴极室2曝气;40天更换一次阳极室1剩余污泥,2天更换一次阴极室

2二级出水,完成二级出水中难降解污染物催化氧化与剩余污泥的同步降解。

[0018] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤一中所述的含铁复合电极(2-1)为Fe&Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/碳纤维或MnO<sub>2</sub>&Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/碳纤维;其它与具体实施方式一相同。

[0019] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式二不同的是:Fe&Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/碳纤维的制备方法如下:将1.8g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O溶解在200ml的去离子水中,得到三价铁溶液;将3.6g NaBH<sub>4</sub>溶解在80ml的去离子水中,得到NaBH<sub>4</sub>溶液;将碳纤维刷洗净,在三价铁溶液中超声20min后,将NaBH<sub>4</sub>加入其中,之后用去离子水清洗,于105℃烘箱中烘3h,取出,将其放于有氮气保护的管式炉中,N<sub>2</sub>进气流速为50cm<sup>3</sup>/min,温度500℃,烧结3h,取出用去离子水清洗,得到Fe&Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/碳纤维。其它与具体实施方式二相同。

[0020] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式二不同的是:MnO<sub>2</sub>&Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/碳纤维的制作方法如下:按FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O的浓度为1mol/L、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的浓度为Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>配制FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的混合溶液;将碳纤维刷洗净后,将其浸渍在混合溶液中浸泡12h,之后将碳纤维刷于105℃烘箱中烘6h,取出,将碳纤维刷放于瓷舟中,将瓷舟放于有氮气保护的管式炉中,在N<sub>2</sub>进气流速为50cm<sup>3</sup>/min、温度为550℃的条件下烧结3h,降至常温,取出用去离子水清洗,在N<sub>2</sub>中干燥,得到MnO<sub>2</sub>&Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/碳纤维。其它与具体实施方式二相同。

[0021] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是步骤一中阳极室与阴极室的体积比在(1~1.7):1。其它与具体实施方式一至四之一相同。

[0022] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是步骤一中所述的质子交换膜为Nafion 117或Nafion 112。其它与具体实施方式一至五之一相同。

[0023] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式一至六之一不同的是在步骤二中的启动阶段,系统外接电阻为1000欧姆。其它与具体实施方式一至六之一相同。

[0024] 具体实施方式八:本实施方式与具体实施方式一至七之一不同的是在步骤二中所描述的阳极营养液是按每升营养液溶液中包含0.1g MnSO<sub>4</sub>、0.01g CuSO<sub>4</sub>、1.6g NaHCO<sub>3</sub>、0.06g KCl、2.11g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、1.4g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、0.28g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、0.1g MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、7mg CaCl<sub>2</sub>、0.5mg FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和10mg MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O配制而成的。其它与具体实施方式一至七之一相同。

[0025] 本实施方式的阳极营养液中含有生物膜富集所需的痕量金属元素以及缓冲物质,其成分和组成能保证阳极室启动期间剩余污泥各项指标稳定的同时、阳极生物膜即产电微生物群落的快速大量富集,因此对同步降解系统的稳定、快速启动有重要的作用。

[0026] 具体实施方式九:本实施方式与具体实施方式一至八之一不同的是在步骤二中所描述的阴极电子受体溶液是由铁氰化钾与磷酸二氢钾配制而成,其中铁氰化钾浓度为16.45g/L,磷酸二氢钾浓度为13.6g/L。其它与具体实施方式一至八之一相同。

[0027] 具体实施方式十:本实施方式与具体实施方式一至九之一不同的是在步骤三中的处理阶段,系统外接电阻为20~100欧姆。其它与具体实施方式一至九之一相同。

[0028] 具体实施方式十一:本实施方式与具体实施方式一至十之一不同的是在步骤三中阴极室待处理的含难降解污染物的二级出水用1mol/L的HCL或NaOH溶液调节pH值在2~5之间。其它与具体实施方式一至十之一相同。

[0029] 本实施方式的处理方式是目的是保持阴极室电芬顿的快速反应。

[0030] 具体实施方式十二:本实施方式与具体实施方式一至十一之一不同的是在步骤三中二级出水中难降解污染物为酸性橙染料或磺胺甲嘧啶。其它与具体实施方式一至十一之

一相同。

[0031] 具体实施方式十三:本实施方式与具体实施方式一至十二之一不同的是步骤三中阴极室的曝气量为0.4L/min。其它与具体实施方式一至十之一相同。

[0032] 具体实施方式十四:本实施方式与具体实施方式一至十二之一不同的是步骤二中的磁力搅拌器的搅拌速度为50~100r/min。其它与具体实施方式一至十之一相同。

[0033] 用以下试验验证本发明的有益效果:

[0034] 试验1:本试验的一种同步催化氧化二级出水中难降解污染物与降解剩余污泥的方法,按以下步骤进行:

[0035] 一、Fe&Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/碳纤维复合阴极2-1的制作:将1.8g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O溶解在200ml的去离子水中,得到三价铁溶液;将3.6g NaBH<sub>4</sub>溶解在80ml的去离子水中,得到NaBH<sub>4</sub>溶液;将碳纤维刷洗净,在三价铁溶液中超声20min后,将NaBH<sub>4</sub>加入其中,之后用去离子水清洗,于105℃烘箱中烘3h,取出,将其放于有氮气保护的管式炉中,N<sub>2</sub>进气流速为50cm<sup>3</sup>/min,温度500℃,烧结3h,取出用去离子水清洗,得到Fe&Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/碳纤维。

[0036] 二、构建生物电化学耦合电芬顿同步降解系统:将型号为Nafion 117的质子交换膜3放置于阳极室1与阴极室2中间;容积为500ml的阳极室1中部放置碳纤维刷1-1作为阳极,碳纤维刷1-1由钛金属丝和碳纤维制成,阳极室顶部的集气口1-2连接集气袋1-7,用于收集阳极室产生的气体,甘汞参比电极1-3(+0.195V vs. 标准氢电极, SHE)部分插入阳极室内,阳极室底部放置转子1-5,与磁力搅拌器1-6结合用于搅拌;容积为300ml的阴极室2中部放置,Fe&Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/碳纤维复合电极2-1作为阴极,阴极正下方放置曝气头2-2与曝气泵2-3用橡胶管相连;阳极1-1与阴极2-1通过导线与1000欧姆的外电阻4串联,接口处均作绝缘处理,同时阳极1-1、阴极2-1以及参比电极1-3通过导线与多通道数据采集器5相连,实时记录该系统的电化学数据。

[0037] 三、同步降解系统的启动:将450ml含水率为92%、TCOD为45000mg/L的剩余污泥与15ml营养液加入系统阳极室1内,用于富集产电微生物群落,其中剩余污泥取自城市污水处理厂中处理构筑物中产出的剩余污泥,含有多种厌氧电活性菌,如Geobacter、希瓦菌属Shewanella oneidensis MR-1等,营养液是按每升营养液溶液中含有0.1g MnSO<sub>4</sub>·0.01g CuSO<sub>4</sub>·1.6g NaHCO<sub>3</sub>·0.06g KCl·2.11g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·1.4g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·0.28g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·0.1g MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O·7mg CaCl<sub>2</sub>·0.5mg FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和10mg MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O配制而成的;将280ml阴极电子受体溶液加入系统的阴极室2内;其中阴极电子受体溶液是由铁氰化钾与磷酸二氢钾配制而成,其中铁氰化钾浓度为16.45g/L,磷酸二氢钾浓度为13.6g/L;使用磁力搅拌器1-6以60r/min对阳极室1内剩余污泥进行搅拌,每5天更换一次阳极室1剩余污泥与阳极营养液与集气袋1-7,每2天更换一次阴极室2电子受体溶液;经过15天的培养,系统的输出电压持续稳定在0.65V以上,启动成功;

[0038] 四、进行二级出水中难降解污染物与剩余污泥的同步降解:系统启动成功后,将450ml待处理的含水率为92%、TCOD为45000mg/L的剩余污泥加入至阳极室1,加入后通入3min氮气排除空气,将含有0.1mM的酸性橙染料的280ml的二级出水加入至阴极室2,用1mol/L的HCl溶液调节阴极室溶液pH至2,以0.4L/min的曝气量对阴极室2曝气。10天更换一次集气袋,40天更换一次阳极室1剩余污泥,2天更换一次阴极室2二级出水,完成二级出水中难降解污染物催化氧化与剩余污泥的同步降解。



[0039] 在步骤四的运行处理期间,每6小时取一次阳极室剩余污泥样品,每2h取一次阴极室二级出水样品。试验结果显示,系统启动成功后,输出电压稳定在0.81V左右,且使用该方法在8h时系统可对酸性橙染料达到65.2%的去除效率,在12h时对酸性橙染料达到82.7%的去除效果。在40d时对剩余污泥的TCOD降解率达到49.7%。说明该方法可实现同步降解二级出水中难降解污染物与剩余污泥,方法可行且降解效果和降解速率显著。

[0040] 试验2:本试验与试验1不同的是缩小了阳极室的体积,使其与阴极室体积相同,即将步骤二中阳极室容积更换为300ml,步骤三中加入阳极室的剩余污泥的容积为270ml、营养液体积为9ml,步骤四中加入阳极室的待处理剩余污泥的容积为270ml。

[0041] 试验结果显示:阳极室与阴极室体积比由试验1中的5:3缩小到本试验中的1:1后,系统启动成功后,输出电压稳定在0.74V左右;系统在8h时可对酸性橙染料达到62.1%的去除效率,在12小时,对酸性橙染料达到68.9%的去除效果;在40d时对剩余污泥的TCOD降解率达到41.5%。输出电压值以及对阴阳极污染物的降解程度均比试验1低,这是由于阴极室通过电芬顿反应降解目标污染物相对需要较多的电能,适当增大阳极室体积在为阴极室电芬顿反应提供较多电能的同时,刺激了阳极产电活性菌的活性,从而阳极室内剩余污泥的降解速率和程度也得到了提升。

[0042] 试验3:本试验与试验1不同的是步骤一制作的载体复合阴极为 $\text{MnO}_2\&\text{Fe}_2\text{O}_3$ /碳纤维,步骤二中放置于阴极室中阴极为 $\text{MnO}_2\&\text{Fe}_2\text{O}_3$ /碳纤维,该阴极的制作方法为:按 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 $1\text{mol/L}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度为 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 配制 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 的混合溶液;将碳纤维刷洗净后,将其浸渍在混合溶液中浸泡12h,之后将碳纤维刷于 $105^\circ\text{C}$ 烘箱中烘6h,取出,将碳纤维刷放于瓷舟中,将瓷舟放于有氮气保护的管式炉中,在 $\text{N}_2$ 进气流速为 $50\text{cm}^3/\text{min}$ 、温度为 $550^\circ\text{C}$ 的条件下烧结3h,降至常温,取出用去离子水清洗,在 $\text{N}_2$ 中干燥,得到 $\text{MnO}_2\&\text{Fe}_2\text{O}_3$ /碳纤维。

[0043] 试验结果显示:系统在8h时可对酸性橙染料达到73.7%的去除效率,在12小时,对酸性橙染料达到92.6%的去除效果。在40d时对剩余污泥的TCOD降解率达到61.3%。对阴阳极污染物的降解程度比试验1有了提升,这是由于相比于 $\text{Fe}\&\text{Fe}_2\text{O}_3$ /碳纤维复合阴极, $\text{MnO}_2\&\text{Fe}_2\text{O}_3$ /碳纤维在阴极表面多引入了二氧化锰,一方面增加了阴极材料的比表面积,另一方面增加了阴极表面的活性位点,提升了阴极表面 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的产生速率及浓度,大大加快了阴极室的电芬顿反应。

[0044] 试验4:本试验与试验3不同的是步骤二中质子交换膜的类型由Nafion 117更换为Nafion 112。

[0045] 试验结果显示:系统在12小时,对酸性橙染料达到86.9%的去除效果。在40d时对剩余污泥的TCOD降解率为56.5%。对阴阳极污染物的降解程度比试验3有轻微降低,这可能是由于Nafion 112型号的质子交换膜的厚度低于Nafion 117型号,导致阴极室进行曝气的同时,少许氧气会进入阳极室破坏阳极室的厌氧环境,从而对整个系统的同步降解效率造成负面影响。

[0046] 试验5:本试验与试验3不同的是步骤四中外接电阻由启动时的1000欧姆调整为40欧姆。

[0047] 试验结果显示:系统在8h时可对酸性橙染料达到84.3%的去除效率,在12小时,对酸性橙染料达到99.5%的去除效果。在40d时对剩余污泥的TCOD降解率达到65.2%。对阴阳

极污染物的降解程度比试验3有了大幅提升,这是由于在同步处理阶段,系统的外接电阻降低,会升高系统的电流密度,从而增强阴极室的过氧化氢产生能力;但需注意的是,过低的外接电阻值会导致过高的电流密度,从而使阳极微生物群落减少;因此接近系统内阻的外接电阻值,会较好地提升系统的同步降解能力。

[0048] 试验6:本试验与试验5不同的是,在步骤四中使用1mol/L的HCl溶液将阴极室溶液pH值调为5而不是试验5中调pH为2。

[0049] 试验结果显示:系统在8h时可对酸性橙染料达到71.5%的去除效率,在12小时,对酸性橙染料达到85.9%的去除效果。在40d时对剩余污泥的TCOD降解率达到58.6%。对阴阳极污染物的降解程度比试验5有一定降低,这是由于阴极室发生的电芬顿反应对pH值有一定程度的要求,研究表明电芬顿反应的适应pH范围在1.5~5.5之间,但在2~3左右时效果最好,因此升高pH值会影响阴极室电芬顿反应的反应速率与降解程度,从而对整个同步降解系统产生影响。

[0050] 试验7:本试验与试验5不同的是,在步骤四中将二级出水中难降解污染物由之前的0.1mM/L酸性橙染料更换为0.1mM/L的磺胺甲嘧啶。

[0051] 试验结果显示:系统在8h时可对磺胺甲嘧啶达到41.5%的去除效率,12h时可对磺胺甲嘧啶达到62.8%的去除效率,在24h时对磺胺甲嘧啶达到72.5%的去除效果。在40d时对剩余污泥的TCOD降解率达到55.1%。对阴阳极污染物的降解程度比试验5有一定降低,这是由于磺胺甲嘧啶的分子结构相对酸性橙分子较为复杂,因此通过阴极室的电芬顿反应催化氧化磺胺甲嘧啶分子与酸性橙分子需要消耗更多的过氧化氢,因此其降解速率与程度与染料分子相比有些许降低,但也在1天内达到了7%的处理效果。

[0052] 通过上述试验以及对试验结果的分析,发现本发明的一种同步催化氧化二级出水中难降解污染物与降解剩余污泥的方法,可以在较短的时间内,完成阳极剩余污泥与阴极含难降解污染物的二级出水的同步降解,同时需要根据具体污染物类型与实际条件,灵活调控外接电阻值、阴极pH值等系统参数,从而使得该方法达到最高效、节能环保的处理功效。

[0053] 以上仅是本发明的具体实施与试验范例,对本发明的保护范围不构成任何限制。凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型,仍属于本发明技术方案的保护范围。

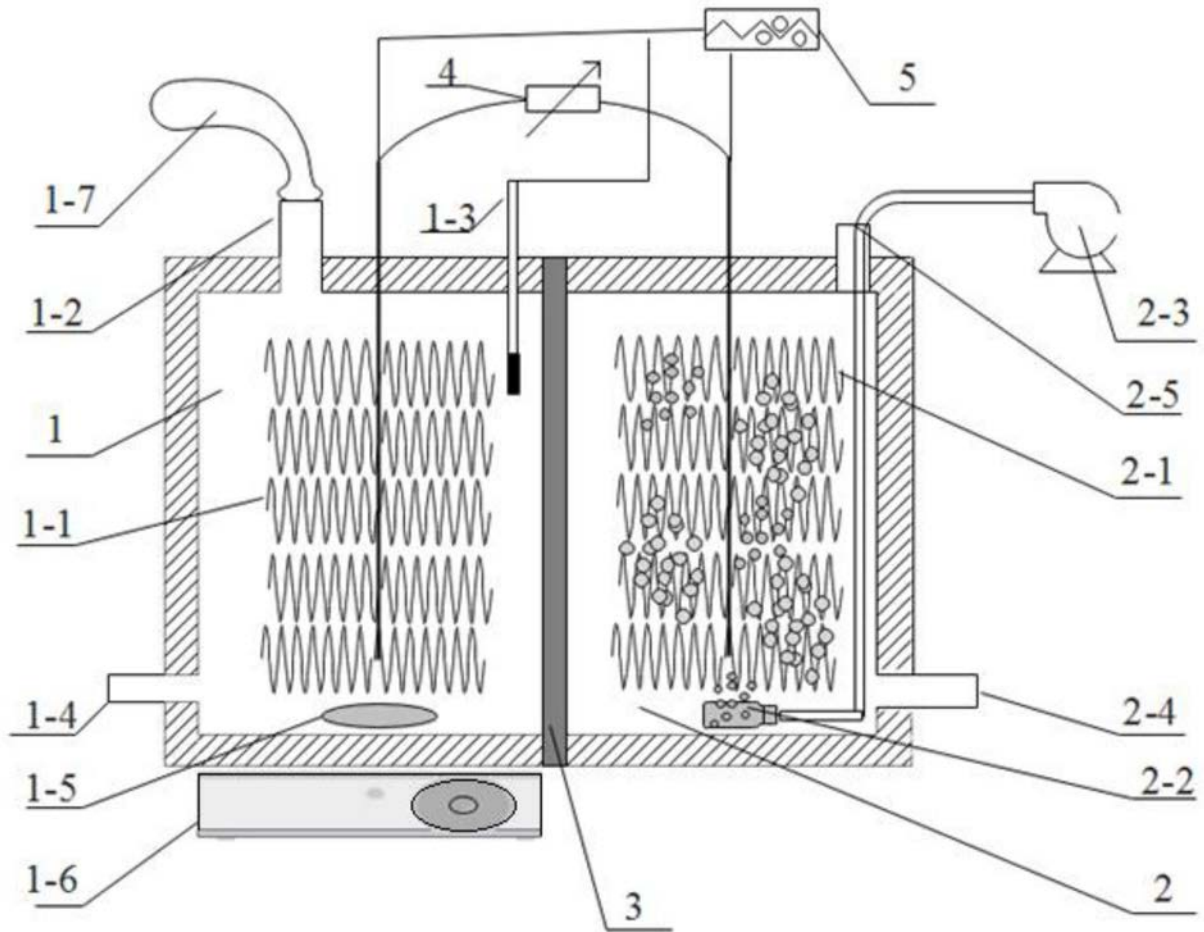


图1