



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105084554 B

(45)授权公告日 2017. 10. 13

(21)申请号 201510487291.6

审查员 何智媚

(22)申请日 2015.08.11

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105084554 A

(43)申请公布日 2015.11.25

(73)专利权人 北京大学深圳研究生院

地址 518000 广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大校区

(72)发明人 许楠 曾亚琼 周海霞 王斌伟

(74)专利代理机构 深圳青年人专利商标代理有限公司 44350

代理人 傅俏梅

(51)Int.Cl.

C02F 3/34(2006.01)

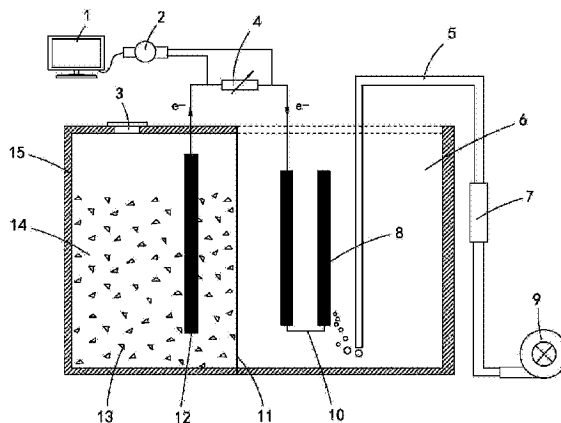
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

水中微囊藻毒素的去除方法

(57)摘要

一种水中微囊藻毒素的去除方法,是将无催化碳毡电极引入生物电化学系统,设置由阴极室和阳极室构建的两室反应器,使阴极室和阳极室通过质子交换膜分隔,同时于阴极室和阳极室中分别设置无催化碳毡电极,阳极室内加入石墨颗粒;并通过可变电阻连接形成外电路;利用阳极室中的微生物降解可生物利用的有机底质,将化学能直接转化成电能,使生成的电子转移到阴极室;同时,在无催化碳毡电极表面使水中溶解的氧气被电子还原生成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,并经无催化碳毡电极中自由基的催化生成活性氧,以氧化降解水中的微囊藻毒素。本发明提高了系统的产电能力,降低系统产泥量,同时能够降低系统运行成本,实现了水中微囊藻毒素-LR的高效去除。



1. 一种水中微囊藻毒素的去除方法,其特征在于,包括:

设置由阴极室和阳极室构建的两室反应器,并使所述阴极室和阳极室通过质子交换膜分隔;

将无催化碳毡电极引入生物电化学系统,在所述阴极室和所述阳极室中分别设置所述无催化碳毡电极,并使两所述无催化碳毡电极通过可变电阻连接而形成外电路;

于阳极室内加入石墨颗粒;

于系统启动阶段,在所述阴极室内注入自来水,在所述阳极室注入厌氧菌种混合液和阳极培养液,使所述阳极室形成厌氧环境;

于系统运行阶段,将所述阴极室更换为待处理水溶液与电解质混合溶液;控制所述可变电阻的大小,使所述阳极室中微生物将可降解有机底质中的化学能转化成电能,生成的电子通过所述电路转移到阴极室,使所述阴极室水中溶解氧在无催化碳毡阴极表面上还原生成 $H_2O_2$ ,经所述无催化碳毡电极中自由基的催化后生成活性氧,从而氧化降解微囊藻毒素。

2. 如权利要求1所述的水中微囊藻毒素的去除方法,其特征在于,所述无催化碳毡电极采用石墨碳毡材料制成,是将所述石墨碳毡材料置于HCl溶液里浸泡18-30 h,取出清洗后更换HCl溶液,重复3-5次而成。

3. 如权利要求1或2所述的水中微囊藻毒素的去除方法,其特征在于,所述阳极培养液中每1L包括:可生物降解有机底质0.8-1.5g及维持微生物活性的电解质10g-12g;所述阳极接种物采用滩涂底泥或污泥经厌氧驯化后得到的富集了厌氧微生物的菌种混合液。

4. 如权利要求1或2所述的水中微囊藻毒素的去除方法,其特征在于,所述质子交换膜在使用前置于3-5%  $H_2O_2$ 溶液中,加热至 $H_2O_2$ 溶液煮沸,取出后转移至1 mol/L  $H_2SO_4$ 中浸泡20-400 min,取出干燥后密封保存。

5. 如权利要求1或2所述的水中微囊藻毒素的去除方法,其特征在于,所述系统启动阶段时的可变阻值为800-1000  $\Omega$ ,所述系统运行阶段时的可变阻值为150-250  $\Omega$ ;所述可变电阻两端电压的变化通过数据采集器获得并传至PC端显示。

6. 如权利要求1或2所述的水中微囊藻毒素的去除方法,其特征在于,所述系统运行阶段,采用HCl或NaOH调节反应过程中所述阴极室的pH值在2-4之间。

## 水中微囊藻毒素的去除方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于水处理技术领域,尤其涉及一种去除水体中痕量污染物——微囊藻毒素-LR(MC-LR)的处理方法。

### 背景技术

[0002] 目前,富营养化水中藻类去除单元技术可分为物理处理工艺、生物处理工艺和高级氧化处理工艺。其中:

[0003] 物理处理工艺主要包括混凝沉淀、活性炭吸附、气浮法等。

[0004] 混凝工艺是水厂常规工艺的核心,其去除效果直接影响后续单元的运行。常规水处理工艺混凝(凝聚、絮凝)一沉淀一过滤流程仅能去除少量毒素,去除率较低,一般在50%以下,过程中还有可能造成藻细胞破裂,毒素释放,导致毒素含量升高,一般通过加大混凝剂用量、加入助凝剂、调节pH等来提高混凝效率。

[0005] 目前,有研究将混凝去除工艺与其他工艺,例如活性炭吸附一超滤、超声、高铁氧化物氧化、气浮法等连用,用于水体中微囊藻毒素的去除,以提高微囊藻毒素的去除效率。

[0006] 活性炭具有高度发达空隙结构,对相对分子质量在500-3000的有机物具有较好的吸附效果,因此,微囊藻毒素易被活性炭吸附。水处理应用中活性炭有粉末和颗粒两种,有研究表明,粉末活性炭对微囊藻毒素有较好的去除效果。微囊藻毒素的去除效率可在80%以上,出水中残留的毒素浓度低于0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

[0007] 气浮法能有效地克服藻类密度较小,其凝絮体不易沉降的缺点。但气浮法的主要问题是藻渣难处理,气浮池附近臭味重。

[0008] 上述物理处理工艺中,由于在去除过程中不破坏毒素结构,没有根除藻毒素的存在,需要对截留或吸附后的藻毒素做进一步处理,无疑限制了该工艺的发展。

[0009] 生物处理工艺是基于人们在研究微囊藻毒素去除方法时发现天然水体中的某些细菌对毒素的去除有重要作用发展起来的方法,因其方法简便,操作简单,处理效率高、无须特殊的设备,投资较少等优点,近年来受到越来越多的关注。生物处理法主要包括微生物处理、生物膜处理以及模拟人工湿地处理。

[0010] 微生物处理能将水体中的MC-LR降解到1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 以下,对MC-RR的去除率超过80%。

[0011] 生物膜在不同营养条件下对MC-LR的去除效果,在不加任何营养物质的条件下,初始浓度为100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的MC-LR完全降解需要7d,而加入磷酸盐和葡萄糖会抑制MC-LR的降解,完全降解需要10d,但在同时加入葡萄糖和硝酸盐后,7d后MC-LR全部降解,说明加入硝酸盐可以缓解葡萄糖的抑制作用。即MC-LR的降解效率与固有的微囊藻毒素降解细菌(MCLRDB)数量有关,而MCLRDB的数量又与生物膜上非降解类的细菌数量有关。研究发现光养生物膜对微囊藻毒素的降解半衰期为20h,残余在生物膜上的微囊藻毒素低于5%。

[0012] 人工湿地处理中,MC-LR和MC-RR的去除效率分别为66.7%和63.0%,其中水蕹菜能吸收微囊藻毒素,且根系的吸收比叶子和茎部多,原因是根部的原生动物和后生动物比较丰富,它们捕食关系对对蓝细胞和毒素的去除有积极作用。

[0013] 高级氧化处理工艺是通过各种光、声、电、磁等物理化学过程产生大量活性极强的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),通过这种强氧化性物质,彻底矿化难降解的有机物,最终被氧化分解成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。该技术,因其高效、适用范围广、无二次污染等,是目前备受关注的新型水处理工艺。高级氧化处理工艺主要包括芬顿处理(Fenton)及类Fenton处理、臭氧氧化处理、光催化氧化处理以及化学氧化处理等。

[0014] 芬顿(Fenton)法是难降解有机物处理过程中研究较多的高级氧化工艺,通过 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的结合,两者反应生成高氧化性的羟基自由基,从而降解难降解的有机物。近几十年来,Fenton法派生出了许多类Fenton法,如超声Fenton法、电Fenton法、光Fenton法等。

[0015] 在640KHz的频率下超声诱导降解MC-LR,MC-LR在3min内迅速降解50%以上,6min后剩余15%左右(初始浓度 $2.7\mu\text{mol/L}$ )。通过PP1抑制试验发现,超声诱导降解MC-LR过程中,无有毒副产物出现。实验证明,超声诱导降解是一种控制蓝藻水华、处理毒素的高效方法。

[0016] 采用Ti/RuO<sub>2</sub>电极在连续管状反应器中对藻细胞内外毒素进行电化学降解,去除效率受电流密度、细胞密度、电解质类型的影响,当细胞密度降低或者施加的电流密度增加时,总毒素的去除效率降低。

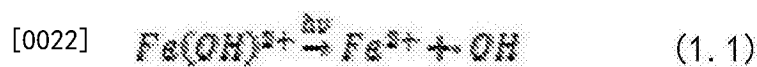
[0017] 采用UV/O<sub>3</sub>连续处理过程可去除过滤水样中的微囊藻毒素,除去对O<sub>3</sub>降解不利的天然有机质。

[0018] 采用UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>催化系统可降解水中微囊藻毒素,在最优条件下,MC-RR的降解效率能达到94.83%。研究还发现,UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系中,由于同时存在直接光解和羟基自由基氧化,MC-RR的降解动力学符合准一级反应动力学以及二级反应动力学。UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系与UV、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>单独处理MC-RR对比,发现MC-RR很难被单独的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化,能被单独的UV降解,且UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>联合处理下MC-RR的降解速率加快,表明UV光解和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化之间存在协同作用。UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系中,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量的增加与MC-RR去除效率的提高是非线性关系,其降解效率与降解速率与初始MC-RR的浓度有很大关系。

[0019] TiO<sub>2</sub>光催化技术不但能降解MC-LR,还能彻底降解其他中间产物。TiO<sub>2</sub>光降解水中MC-LR的过程中会产生部分无毒性中间产物。向TiO<sub>2</sub>/UV体系中加入H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,可强化MC-LR光解作用。盐水虾生物测定实验结果表明,水体中的毒性被去除,说明TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>是一种高效处理水中微囊藻毒素的方法。

[0020] 电Fenton法是将电化学法产生的 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 作为Fenton试剂来源的一种类Fenton技术,一般分为阴极电Fenton法、牺牲阳极法、 $\text{Fe}^{3+}$ 阴极电还原法。与传统Fenton法相比,电Fenton法不需要或者仅需要投加少量的化学试剂,通过控制电流电压等参数可以实现自动控制,可持续产生Fenton试剂从而实现持续有效的降解有机物,是近年来研究的热点。但目前采用电Fenton去除微囊藻毒素的研究几乎没有。

[0021] 光Fenton反应是指在Fenton体系中,加入紫外光的照射,溶液中 $\text{Fe}^{3+}$ 与水中 $\text{OH}^-$ 的复合离子 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 可以直接生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 。反应方程如下:



[0023] 研究发现,Vis-Fenton,UVA-Fenton,UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等几种不同高级氧化法对MC-LR的去除中,UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>是最有效的,5min内MC-LR的降解率高达90%,Vis-Fenton和UVA-Fenton分

别为88%和76%。但15min后,三种体系下,MC-LR全都降解完全。Vis-Fenton和UVA-Fenton降解速率常数几乎相等,分别为 $0.174\text{min}^{-1}$ 和 $0.152\text{min}^{-1}$ ,说明可以利用可再生的能源—太阳光作为光源,驱动Vis-Fenton降解微囊藻毒素,降低工艺成本,对环境更友好。

[0024] 生物电化学系统(Bio-Electrochemical System, BES)是一种利用微生物在电极表面实现氧化还原的反应装置,微生物将有机物中的化学能直接转化成电能。其基本工作原理是:在阳极室厌氧环境下,有机物在微生物作用下分解并释放出电子和质子,电子依靠合适的电子传递介质在生物组分和阳极之间进行有效传递,并通过外电路传递到阴极形成电流,而质子通过质子交换膜传递到阴极,氧化剂(一般为氧气)在阴极得到电子被还原与质子结合成水。

[0025] 生物电化学系统中阳极微生物产电能应用于阴极原位产生 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,氧气在阴极得到电子发生两电子还原生成 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,与阴极加入的铁屑发生Fenton反应生成 $\cdot\text{OH}$ ,氧化去除难降解有机污染物。该系统与环境修复相结合,不需要外加电场,实现有机废水的低能耗处理,常被应用于生物难降解污染物去除中。但是, BES系统也存在产泥量大、成本较高等缺点,为了克服这些缺点,目前很多学者均对电极材料的优化进行了深入的研究,如将阴极催化剂固定在惰性载体表面,或选择适于较宽pH值范围的电极材料作为阴极等,旨在减少系统产泥量,降低系统运行成本。然而,上述方法仍需要添加催化剂,无疑增加了部分材料成本。

## 发明内容

[0026] 本发明的目的在于克服现有水体中微囊藻毒素的去除技术中的不足,首先提供了一种利用生物电化学系统高效去除水中微囊藻毒素的方法。

[0027] 本发明提供的水中微囊藻毒素的去除方法,是将无催化碳毡电极引入生物电化学系统,利用该系统中阳极室微生物降解可生物利用的有机底质,将化学能直接转化成电能,使生成的电子转移到阴极室;同时在所述无催化碳毡电极表面使水中溶解的氧气被电子还原生成过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ ),并经所述无催化碳毡电极中自由基催化生成活性氧,以氧化降解水中的微囊藻毒素。

[0028] 上述采用的无催化碳毡电极,是由石墨碳毡材料制成,通过将所述石墨碳毡材料置于 $\text{HCl}$ 溶液里浸泡18-30h,取出清洗后更换 $\text{HCl}$ 溶液,重复3-5次而成。

[0029] 上述处理方法具体包括:

[0030] 设置由阴极室和阳极室构建的两室反应器,并使所述阴极室和阳极室通过质子交换膜分隔;

[0031] 于所述阴极室和所述阳极室中分别设置所述无催化碳毡电极,并使两所述无催化碳毡电极通过可变电阻连接而形成外电路;

[0032] 于阳极室内加入石墨颗粒;

[0033] 于系统启动阶段,在所述阴极室内注入自来水,在所述阳极室注入厌氧菌种混合液和阳极培养液,使所述阳极室形成厌氧环境;

[0034] 于系统运行阶段,将所述阴极室更换为待处理水溶液与电解质混合溶液;

[0035] 控制所述可变电阻两端电压变化,可生物利用的有机底质被所述阳极室微生物所降解,将化学能直接转化成电能,生成的电子转移到阴极室,使水中溶解氧在所述无催化碳毡阴极电极表面产生还原反应生成 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,并经所述无催化碳毡阴极电极催化生成活性氧,从

而氧化降解水中的微囊藻毒素。

[0036] 优选地,所述阳极培养液中每1L包括:可生物降解有机底质0.8-1.5g及维持微生物活性的电解质10g-12g;所述阳极接种物采用滩涂底泥或污泥经厌氧驯化后得到的富集了厌氧微生物的菌种混合液。

[0037] 优选地,所述质子交换膜在使用前置于3-5% $H_2O_2$ 溶液中,加热至 $H_2O_2$ 溶液煮沸,取出后转移至1mol/L  $H_2SO_4$ 中浸泡20-400min,取出干燥后密封保存。

[0038] 优选地,所述系统启动阶段时的所述可变阻值为800-1000  $\Omega$ ,所述处理运行阶段时的所述可变阻值为150-250  $\Omega$ ;所述可变电阻两端电压的变化通过数据采集器获得并传至PC端显示。

[0039] 进一步在所述系统运行阶段,采用HCl或NaOH调节反应过程中所述阴极室的pH值至2-4。

[0040] 本发明提供的水中微囊藻毒素的去除方法,将无催化碳毡电极引入生物电化学系统中,所述的无催化碳毡电极具有较高的比表面积,采用反复酸洗的方法制得,充分去除了电极表面的杂质,减少了使用过程中的电阻,提高了电极的电子收集能力,有利于电子的传输,导电性能强,其制作成本非常低廉,且本发明方法采用生物电化学系统处理时根据需要在启动阶段和运行阶段对阴极室内液体进行更换,并在阳极室中添加石墨颗粒,这样既有利于微生物的驯化,又进一步增加了电极的导电性能,提高了系统的产电能力,降低系统产泥量,同时能够降低系统运行成本,实现了水中微囊藻毒素-LR的高效去除。

[0041] 本发明还提供了一种水中微囊藻毒素的去除装置,用于生物电化学系统,包括由阴极室和阳极室构建的两室反应器,所述阴极室和所述阳极室由质子交换膜分隔,所述阴极室和所述阳极室分别设有无催化碳毡阴极电极和无催化碳毡阳极电极,并在所述阳极室内加入石墨颗粒;所述阳极室注入厌氧菌种混合液和阳极培养液;所述阴极室于系统启动阶段注入自来水,于系统运行阶段更换为待处理水溶液与电解质混合溶液,且所述阴极室与曝气装置连通;所述无催化碳毡阳极电极和无催化碳毡阴极电极两端接可变电阻而形成外电路,所述可变电阻电压变化情况通过数据采集装置获得传至PC端显示。

[0042] 优选地,所述无催化碳毡阴极电极采用两片石墨碳毡组合、由金属丝连接而成。

[0043] 优选地,所述数据采集装置采用数据采集器ADAM4017,具有八个通道,用于记录所述可变电阻两端的电压值,并将数据传至PC中存储;

[0044] 所述曝气装置采用隔膜式气泵,由转子流量计控制曝气流量。

[0045] 本发明提供的水中微囊藻毒素的去除装置,结构简单,处置速率较快,装置中采用的无催化碳毡电极成本低,导电性能强,有利于电子的传输;同时通过阴极室与曝气装置连通,可使阴极电极中电子受体中的氧气易于获取,还原反应快,氧化能力强。而且,本发明装置不需要额外的电能输入,阳极室产生的电子从微生物细胞传递至阳极电极表面经由外电路到达阴极电极,电子可不断地产生、传递、流动形成电流,完成产电过程,简易高效,微囊藻毒素的去除效果好,产泥量低,系统运行成本低。

## 附图说明

[0046] 图1是本发明提供的去除水中微囊藻毒素装置实施例结构示意图。

[0047] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的

附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

### 具体实施方式

[0048] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0049] 本发明首先提供了一种水中微囊藻毒素的去除方法,是将无催化碳毡电极引入生物电化学系统,通过生物电化学系统,利用微生物在无催化碳毡电极表面实现氧化还原反应,在阳极室厌氧环境下,可生物降解的有机底质在微生物作用下分解并释放出电子和质子,电子依靠阳极室中传递介质(电解质溶液中介质和石墨颗粒)在生物组分和无催化碳毡阳极电极之间进行有效传递,并通过外电路传递到无催化碳毡阴极电极而形成电流,而质子通过质子交换膜扩散传递到阴极室,阴极室中溶解的氧气在无催化碳毡阴极电极表面得到电子而发生还原反应生成过氧化氢 $H_2O_2$ ,再经无催化碳毡阴极电极中自由基的催化生成活性氧成分如 $\cdot OH$ ,从而氧化去除水中的微囊藻毒素。

[0050] 作为本发明一种优选的实施例,所述无催化碳毡电极采用石墨碳毡材料制成,是将石墨碳毡材料置于 $HCl$ 溶液里浸泡18-30h,取出清洗后更换 $HCl$ 溶液,再重复3-5次而成。这种方式制得的电极,可具有较高的比表面积,多次酸洗充分去除了电极表面的杂质,减少了使用过程中的电阻,提高了电极的电子收集能力,有利于电子的传输,导电性能强,且由于碳毡是非常容易获得的材料,故其制作成本非常低廉。

[0051] 作为上述方法的具体实现,本发明方法包括:

[0052] 设置由阴极室和阳极室构建的两室反应器,并使所述阴极室和阳极室通过质子交换膜分隔。为去除质子交换膜表面的杂质,所述质子交换膜使用前应置于3-5% $H_2O_2$ 溶液中,加热至 $H_2O_2$ 溶液煮沸,取出后转移至 $1mol/L H_2SO_4$ 中浸泡20-400min,取出干燥后密封保存,待用。这样,可保证系统在后续的反应中质子扩散速度和扩散的效果,以提高反应质量和效率。

[0053] 于所述阴极室和所述阳极室中分别设置所述的无催化碳毡电极,即在阳极室设置无催化碳毡阳极电极,阴极室设置无催化碳毡阴极电极,并使阳极电极和阴极电极之间通过导线连接可变电阻,以形成外电路。同时,在阳极室内加入石墨颗粒(粒径0.6-0.8mm),以进一步提高阳极室内电子传导的效率,达到更好的产电效果。这样,阳极室中产生的质子可透过质子交换膜进行迁移,使阴极室和阳极室在反应器内部电性连通,所述阳极室中产生的电子经阳极电极、外电路传递至阴极电极。

[0054] 为了尽量减少处理时对阳极微生物驯化的不利影响,系统的启动阶段,在所述阴极室内注入自来水,所述阳极室注入厌氧菌种混合液和阳极培养液,使阳极室形成厌氧环境。

[0055] 其中,所述的阳极培养液中每1L可包括:可生物降解有机底质0.8-1.5g及维持微生物活性的电解质10g-12g。其中可生物降解有机底质充当微生物生长所需的碳源及电子供体,维持微生物活性的电解质用于维持微生物生长所需的N、P、K等营养元素。具体地,每

1L阳极培养液中,可生物降解有机底质可包括乙酸钠:0.8-1g或葡萄糖:1-1.5g,维持微生物活性的电解质可包括: $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :5-10g、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ :3-5g、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ :0.2-0.5g和 $\text{KCl}$ :0.1-0.15g。

[0056] 所述阳极接种物采用滩涂底泥或污泥经厌氧驯化后得到的富集了厌氧微生物的菌种混合液,可有效保证阳极室内具有较佳的厌氧环境。

[0057] 上述阳极培养液在处理启动过程中每3d更换一次,经过几次阳极营养液的更换,输出电压应基本稳定在0.20V-0.25V左右,系统启动基本完成。

[0058] 于系统运行阶段,将所述阴极室更换为待处理水溶液及电解质的混合溶液。电解质溶液可采用NaCl溶液,这是因为NaCl是电解质,其水溶液具有良好的导电性能,以NaCl水溶液为阴极能降低系统内阻,提高系统的产电能力。

[0059] 上述所述系统运行阶段,采用HCl或NaOH调节反应过程中阴极室pH值至2-4。

[0060] 系统运行阶段时,阳极室中微生物将可降解有机底质中的化学能迅速转化成电能。根据需要控制可变电阻两端电压变化,通过无催化碳毡阳极电极,同时在阳极室中石墨颗粒的协同作用下,将生成的电子传导到无催化碳毡阴极电极,使阴极室水中溶解氧在无催化碳毡阴极电极表面产生还原反应生成 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,并经无催化碳毡阴极电极中的自由基催化生成活性氧成分如·OH,进而氧化降解水中的微囊藻毒素。

[0061] 实际处理过程中,所述系统启动阶段时的所述可变阻值为800-1000 $\Omega$ ,这是因为,生物电化学系统外电阻阻值会对阳极微生物的生物群落结构以及产电效率产生影响。外电阻阻值过低会导致阳极氧化还原电势过低,电流密度过高,破坏阳极生物膜,影响阳极微生物的产电性能,过高则会导致电流无法通过系统。因此,为使生物电化学系统快速启动,同时形成稳定的阳极生物膜,故而启动阶段选用阻值为800-1000 $\Omega$ 的外电阻。

[0062] 所述系统运行阶段时的所述可变阻值为150-250 $\Omega$ ,此时系统内外阻阻值相等,功率密度最大,阴极上氧气被还原生成的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的量较高,从而产生更多的活性氧成分,有利于降解水中的微囊藻毒素。为充分保证水中具有充足的溶解氧,有利于阴极的氧气还原,将阴极室与曝气装置连接,使阴极室曝气量维持在100ml/min。

[0063] 所述可变电阻两端电压的变化通过数据采集器获得并传至PC端显示,可实时监控运行处理时的状况,运行阶段可变电阻两端电压值保持在0.2-0.3V范围之内。

[0064] 依据上述方法,本发明还提供了一种去除水体中微囊藻毒素的装置。参见图1,本发明提供的去除水中的微囊藻毒素的装置实施例包括一反应器15,反应器15材料可采用化学活性较弱的材料,如聚甲基丙烯酸甲酯有机玻璃,由阴极室6和阳极室14构建而成,阳极室14顶部设有进出水口3,便于系统运行过程中各液体的进出控制,所述阴极室6和阳极室14由质子交换膜11分隔,所述阴极室6设有无催化碳毡阴极电极8,所述阳极室14设有无催化碳毡阳极电极12,并加入石墨颗粒13。无催化碳毡阴极电极8和无催化碳毡阳极电极12两端分别连接可变电阻4,形成外部电路。

[0065] 本发明装置在启动阶段时,在所述阳极室14内,注入上述所述的厌氧菌种混合液和阳极培养液,使阳极室14内具有微生物活性物,且在阳极室14形成厌氧环境,有利于有机底质的生物降解和电子产生。所述阴极室6于处理装置启动阶段先注入自来水,这样可以尽量减少对阳极室14内阳极微生物驯化的不利影响。同时,无催化碳毡阴极电极8和无催化碳毡阳极电极12两端连接的可变电阻4设置成较高的电阻值,阻值可为800-1000 $\Omega$ 。这样可使系统的电流冲击较小,有利于阳极室14内微生物的培养驯化和生物膜的形成。

[0066] 本发明装置在运行阶段时,将无催化碳毡阴极电极8和无催化碳毡阳极电极12两端连接的可变电阻4设置成较低的电阻值,阻值可为150-250  $\Omega$ ,以提高系统的功率密度。这样,一方面可提高阳极室14内电子的生成数量,另一方面由于电阻值降低,阳极室14电子可通过外电路迅速传递到无催化碳毡阴极电极8而形成电流。同时,在运行阶段时,将阴极室6内原有的自来水更换成待处理水溶液和电解质(如NaCl)的混合溶液,采用HCl或NaOH调节反应过程中阴极室pH值至2-4,并使所述阴极室6与曝气装置9连通,这样可保证阴极室6内具有充足的氧,氧气在无催化碳毡阴极电极8表面得到电子被迅速还原成 $H_2O_2$ 。

[0067] 进一步地,所述可变电阻4电压变化情况可通过数据采集器2获得,再传至PC端1显示,有利于对整个系统的实时监控。

[0068] 请再参见图1,作为本发明装置优选的实施方式,所述无催化碳毡阴极电极8采用两片石墨碳毡组合,由底端设置的金属丝10(如钛丝)连接而成,同时由于在阳极室14中添加了石墨颗粒13(0.6-0.8mm)。这种组合设置可增强无催化阴极电极8的导电性能,提高水中微囊藻毒素降解能力。所述石墨碳毡可选用辽宁金谷碳纤维科技有限公司生产的石墨碳毡材料。

[0069] 本发明装置具体的实施例中,所述数据采集装置2采用数据采集器ADAM4017,其具有八个通道,可实时记录可变电阻4两端的电压值,并将数据传至计算机1中存储。可以理解地,数据采集装置2也可以采用其他型号的数据采集设备。

[0070] 本发明装置具体的实施例中,所述曝气装置9采用隔膜式气泵,通过空气管5与阴极室6连通。通过隔膜式气泵向阴极室6中通入空气,使阴极室6内水溶液与空气充分接触充氧,以加强阴极室6内氧气在阴极8上得电子的还原效率,提高 $H_2O_2$ 及活性氧成分(如·OH)的产率。同时,在空气管5管路上设置转子流量计7,以控制曝气流量。

[0071] 实施例:

[0072] 采用由聚甲基丙烯酸甲酯有机玻璃制成的两室反应器,阴极室和阳极室的大小均为120ml,由5.0cm $\times$ 5.0cm大小的质子交换膜分隔,阴极室连接曝气泵。生物电化学系统启动阶段,阳极室注入70ml厌氧菌种混合液和50ml阳极培养液,阳极培养液每3d更换一次,密封保证厌氧环境;阴极室注入自来水,曝气速率为100ml/min。然后将7.5cm $\times$ 7.5cm $\times$ 0.3cm大小的无催化碳毡阳极电极插入阳极室内,并加入石墨颗粒(粒径0.6-0.8mm);无催化碳毡阴极电极采用两片碳毡(4.5 $\times$ 3.5 $\times$ 0.3cm)由钛丝连接(电极材料均采用辽宁金谷碳纤维科技有限公司生产的石墨碳毡材料),无催化碳毡阳极电极和阴电极两端接外电阻,阻值为1000  $\Omega$ ,此时,电阻值较高,电流冲击小,有利于阳极微生物的培养驯化。

[0073] 阳极培养液组成:每1L水中含量包括:1.0g乙酸钠(碳源),6.67g  $Na_2HPO_4$ ,3.67g  $NaH_2PO_4$ ,0.31g  $NH_4Cl$ ,0.13g  $KCl$ 。阳极接种物采用污泥驯化后得到的厌氧菌种混合液。

[0074] 生物电化学系统运行稳定后,阴极室采用模拟废水:含0.5mg/L MC-LR的0.1mol/L NaCl溶液。采用1mol/L的HCl或1mol/L的NaOH调节维持反应过程中阴极室pH值为3,外电阻阻值调整为200  $\Omega$ ,此时,电阻值降低,系统的功率密度增大。

[0075] 检测结果:

[0076] 系统稳定运行条件下,加入的MC-LR初始浓度为0.5mg/L时,分别在加入MC-LR后0、0.5h、1h、2h、4h、6h采集阴极室水样,采用SPE-HPLC法测定水样中微囊藻毒素-LR浓度。样品处理和检测方法:

[0077] 固相萃取过程：萃取柱用10ml甲醇和10ml去离子水活化后进行水样富集，再以10ml水、5%和10%甲醇各10ml以及5ml 20%甲醇淋洗柱子，洗脱杂质。抽干，用10ml甲醇洗脱目标物微囊藻毒素-LR。

[0078] 高效液相色谱仪(Agilent 1100)色谱柱采用Agilent Eclipse Plus C18column (4.6\*250mm, 5 $\mu$ m)，流动相采用70/30的甲醇/磷酸盐缓冲液(浓度0.05mol/L, pH=3)，流速1.0ml/min, DAD检测, 检测波长238nm, 进样量10 $\mu$ L。

[0079] 检测结果表明, 0h、0.5h、1h、2h、4h、6h时阴极室水样中MC-LR浓度分别为0.479 $\pm$ 0.030、0.320 $\pm$ 0.066、0.265 $\pm$ 0.003、0.224 $\pm$ 0.016、0.049 $\pm$ 0.017和0.047 $\pm$ 0.005mg/L, 4h内MC-LR的去除率即达到90%，MC-LR得到高效去除。

[0080] 与目前已有的MC-LR去除方法相比, 本发明在无需外加电源或光源(节省能源)、无需添加铁源(节省化学试剂消耗并减少铁泥产生量)的情况下, 采用廉价易得、制备简单的无催化碳毡电极, 实现了在4h内MC-LR的高效去除。

[0081] 综上所述, 本发明上述实施例和附图所示仅为本发明较佳实施例之部分, 并不能以此局限本发明, 在不脱离本发明精髓的条件下, 本领域技术人员所作的任何修改、等同替换和改进等, 都属本发明的保护范围。

