

张志军,高奕钰,胡佳伟,等. 猪粪生物炭基金属催化剂催化处理养猪废水的效果[J]. 江苏农业科学,2020,48(6):278-282.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.06.052

猪粪生物炭基金属催化剂催化处理养猪废水的效果

张志军¹,高奕钰²,胡佳伟²,程 萍²
(1.常州大学怀德学院建筑与环境工程系,江苏泰州 214500; 2.常州大学环境与安全工程学院,江苏常州 213164)

摘要:为处理养猪场废水,解决其可能对地表水或地下水造成的污染问题,以猪粪生物炭为载体用浸渍法制备了 Fe、Zn/生物炭(AC),对其制备条件进行了考察,并且对筛选后的负载金属生物炭进行了表征。采用金属生物炭-H₂O₂催化氧化法处理养猪场废水。结果表明,养猪场废水 COD 为 2 904 mg/L 时,投加 0.02 g Zn/AC、0.005 mL H₂O₂,在反应时间 8 h,pH 值为 7,温度在 55 ℃的条件下,COD 去除率(*q_e*)最大,达到 70.98%。
关键词:猪粪;负载金属生物炭;过氧化氢;催化氧化;养猪场废水
中图分类号: X713 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2020)06-0278-05

养猪场废水主要来源于猪粪尿和饲养场地的冲洗水,其化学需氧量(COD)、氨氮、SS 等指标含量较高,直接排放进入水体或存放地点不合适,将造成地表水或地下水水质严重恶化。畜禽粪尿的淋溶性很强,粪尿中的水溶性有机物等指标偏高,如不妥善处理,会通过地表径流和渗滤进入地下水层污染地下水。

生物炭是动植物残体经过缺氧热解制备的一类含碳物质,因其阳离子交换量较高、多孔、比表面积大、表面含有多种官能团等特点,所以对重金属、农药等污染物来说是一种高效的吸附剂。当前,我国农田废弃物主要以秸秆、动物粪便为主,年产量巨大,有效利用率低。且粪便的长期露天堆积,渗滤液会随径流污染地下水,使水体富营养化,并且水体中的病菌可能造成水体和土壤污染,使其变质^[1-3]。猪粪质地较细,含有较多的有机质和氮磷钾,本试验对猪粪炭的制备工艺进行优化,在将原料烧制成生物炭的基础上,负载一定浓度的金属离子以提高在污废水处理过程中其特殊性能和特定的吸附与催化性能。

双氧水具有较强的氧化能力,能在活性炭表面迅速分解放出原子态氧或生成羟基自由基,这些强氧化剂能迅速氧化分解废水中的有机物,达到降低废水的 COD 含量和色度的目的,且生物炭作为固体

催化剂经适当处理可以多次重复使用^[4]。
因此,本试验采用浸渍法制备了负载铁生物炭(Fe/AC)、负载锌生物炭(Zn/AC),以过氧化氢(H₂O₂)作为氧化剂,催化氧化养猪场废水,实现了对高浓度养猪废水的高效降解。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

制备生物炭的猪粪原料以及养猪场废水均来自常州市武进区某养猪场,经自然晾干后研磨备用。试验中所用的试剂和仪器设备见表 1、表 2。

表 1 试验主要药品		
试剂	分子式	纯度
氢氧化钾	KOH	分析纯
氯化锌	ZnCl ₂	分析纯
硝酸铁	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	分析纯
硝酸铜	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	分析纯
邻苯二甲酸氢钾	C ₈ H ₅ KO ₄	分析纯
30% 过氧化氢	30% H ₂ O ₂	分析纯

1.2 试验方法

1.2.1 催化剂的制备 将 5 g 粉碎后的猪粪原料放入 0.8 mol/L KOH 溶液中,搅拌混合均匀后于 40 ℃ 下的恒温振荡箱振荡 24 h,然后将稠状物倒入培养皿干燥至恒量,将干燥后的固体研磨后置于管式真空炉中,以 15 ℃/min 的升温速度升至 600 ℃,保持在该温度条件下灼烧一段时间,待热解剩余物冷却到室温后用盐酸浸泡酸洗,再用去离子水反复冲洗,干燥后研磨过筛,得到猪粪生物炭。

收稿日期:2019-03-01
基金项目:江苏省靖江市科技创新券课题(编号:HDCXJ6001)。
作者简介:张志军(1973—),男,江西新干人,博士,副教授,主要从事固体废物资源化处理与处置研究。E-mail:1491579448@qq.com。

表 2 试验主要仪器

仪器名称	生产厂家
GRTF60/11 型管式炉	上海贵尔机械设备有限公司
LA204 型电子天平	北京金科利达电子科技有限公司
SHA - C 型水浴恒温振荡器	天津市赛得利斯实验分析仪器制造厂
5B - 6C 型水质快速测定仪	连华科技有限公司
DHG - 9076 型电热鼓风干燥箱	上海精宏实验设备有限公司

将 0.5 g 预处理后的猪粪生物炭浸渍到一定浓度的 100 mL 金属离子溶液中,于 40 ℃ 下振荡 24 h,抽滤并在 105 ℃ 烘箱中干燥后反复称量至恒质量后,于管式真空炉中煅烧一定时间,即制得负载金属生物炭。

1.2.2 养猪场废水吸附试验 移取养猪场废水 (pH 值为 7、COD 含量为 2 904 mg/L) 50 mL 于 100 mL 具塞锥形瓶中,加入一定量生物炭。140 r/min 恒温摇床中振荡一定时间后测定 COD 值。分别考察生物炭投加量、pH 值、吸附时间等因素对吸附效果的影响。

1.2.3 生物炭的表征 对优化制得的复合活性炭进行表征,利用 SEM 观察改性前后生物炭的表面形貌变化,利用 XRD 分析负载前后生物炭物相结构的变化。

2 结果与讨论

2.1 探讨不同金属离子浓度下负载金属活性炭对废水 COD 去除效果的影响

将 0.5 g 预处理后的猪粪生物炭浸渍到一定浓度的 100 mL 金属离子溶液中,40 ℃ 下振荡 24 h,抽滤并在 105 ℃ 烘箱中干燥 6 h,于管式真空炉中煅烧 2 h。探讨不同浓度下负载金属活性炭对废水 COD 去除效果的影响。

由图 1 可知,COD 去除率随锌离子、铁离子浓度的增加先升高后降低,当锌离子浓度为 0.5 mol/L、铁离子浓度为 1 mol/L 时,COD 去除率(q_e)达到最大值。浸渍初始时,随着氯化锌、硝酸铁用量的增加,有较多量的锌离子、铁离子负载于活性炭内表面,当负载量低于活性炭表面单分子层分布的最大值时,以分散形态分布在猪粪活性炭的表面因此表现出较高的催化活性。当氯化锌、硝酸铁用量超过单分子层分布最大值后,COD 去除率降低,原因是由于此时负载量高于活性炭表面单分子层分布的最大值,部分以大颗粒结晶形态析出从而

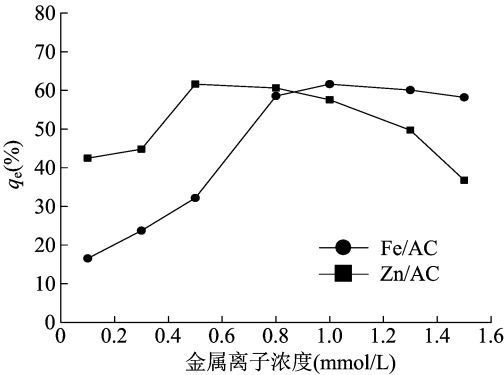


图1 不同金属离子浓度对 COD 去除率的影响

导致催化剂活性降低^[5]。

2.2 探讨不同活化温度下负载金属活性炭对废水 COD 去除效果的影响

将 0.5 g 预处理后的猪粪生物炭浸渍于 0.5 mol/L 的 100 mL 金属离子溶液中,40 ℃ 下振荡 24 h,抽滤并在 105 ℃ 烘箱中干燥 6 h,于管式真空炉中煅烧 2 h。探讨不同温度下负载金属活性炭对废水 COD 去除效果的影响。

由图 2 可知,COD 去除率均随 Zn/AC、Fe/AC 煅烧温度的提高先增大而后降低,随着温度的不断升高,较大程度地使活性组分在加快迁移速度的同时也使其分散度得到了提高,从而使催化剂的性能得到了明显的提高,废水 COD 去除率也逐渐上升。当煅烧温度分别达到 400、500 ℃ 时,COD 去除率均达到最大值。当煅烧温度超过最大吸附量所在温度时,生物炭孔组织结构遭致烧损,微孔组织受到破坏,从而降低了催化剂的催化能力,COD 去除率也因此降低^[6]。

综上所述,在 2 种金属离子不同浓度、温度下,生物炭中 Zn 负载猪粪生物炭是一种较好的催化剂,其中锌离子浓度为 0.5 mol/L、煅烧温度为 500 ℃ 时的 Zn/AC 对养猪场废水吸附效果最好^[7]。因此,选择此条件下的 Zn/AC 继续以下试验。

2.3 生物炭的表征

2.3.1 XRD 分析 从图3可以看出,未经负载的

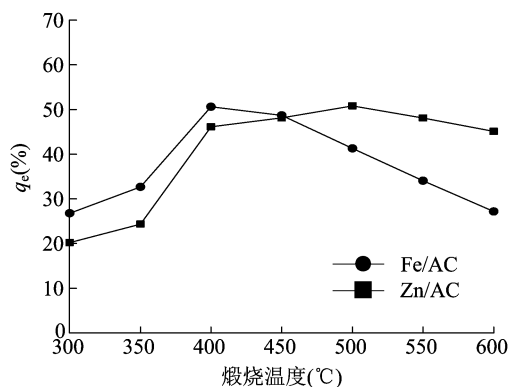


图2 不同煅烧温度对 COD 去除率的影响

猪粪生物炭在 $20^\circ \sim 30^\circ$ 、 $30^\circ \sim 35^\circ$ 出现宽而强的碳衍射峰,表明猪粪生物炭中有大量石墨微晶存在。经 ZnCl_2 改性后,衍射峰呈现出不同程度的削减,而 2θ 在 $30^\circ \sim 40^\circ$ 、 47.46° 、 56.52° 、 62.78° 、 67.88° 都存在着较为尖锐的 ZnO 衍射峰^[8] (图 4)。表明,负载锌的猪粪生物炭主要成分为 ZnO ,衍射峰尖锐说明其具有较高的结晶度^[9]。

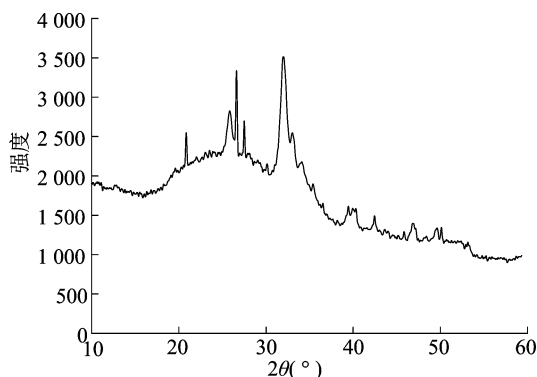


图3 猪粪生物炭 XRD 谱

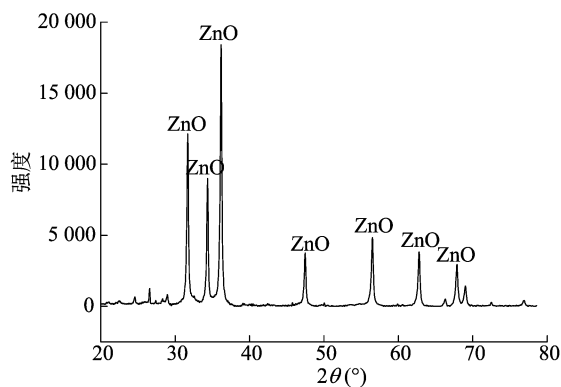
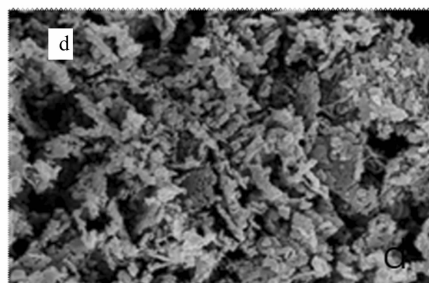
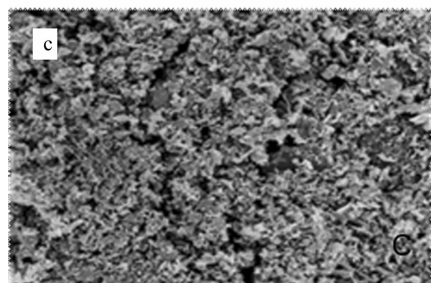
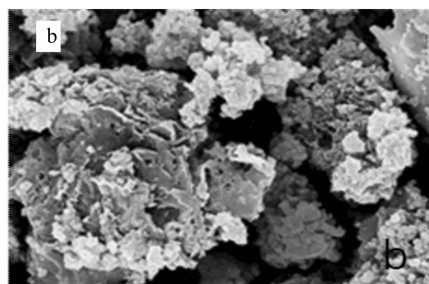
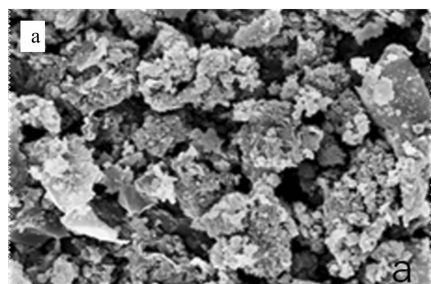


图4 锌负载猪粪生物炭 XRD 谱

2.3.2 SEM 分析 从图 5-a、5-b 可以看出,未负载金属的猪粪炭表面有很多空隙,而 ZnCl_2 改性后的猪粪生物炭,孔结构增多,表面形状凹凸不平,使得其比表面积大大增加^[10]。更多的 ZnO 附着在猪粪炭表面及孔隙内部,有利于吸附能力的提高。

2.4 不同影响因素对养猪场废水 COD 处理效果的影响

2.4.1 生物炭投加量的影响 不同活性炭投加量下 AC、Zn/AC 催化养猪场废水去除率情况如图 6 所示。对于 AC 投加量而言,COD 的去除率总体呈上升趋势,在投加量为 0.05 g 时使得去除率从 21.28% 到达最大值 43.59%;对于 Zn/AC 的投加量而言,投加量在 0.02 g 时到达了峰值,继续投加使得 COD 的去除效率开始出现下降,这主要是由于生物炭在逐渐达到吸附饱和后又出现了脱附现象^[11],所以认为 0.02 g Zn/AC 对 COD 的去除效率最高。可以看出,同等条件下 Zn/AC 对养猪场废水 COD



a、b 分别为 1 μm 、200 nm 下猪粪生物炭扫描电镜图, c、d 分别为 1 μm 、200 nm 下 Zn 负载猪粪生物炭扫描电镜

图5 猪粪生物炭/锌负载猪粪生物炭 SEM 图

去除效果最为明显,最高时去除率达到 61.64%。

2.4.2 过氧化氢投加量的影响 不同 H_2O_2 用量下, H_2O_2 单独氧化养猪场废水,AC、Zn/AC 催化 H_2O_2 氧化降解养猪场废水的 COD 去除率情况如图 7 所示。

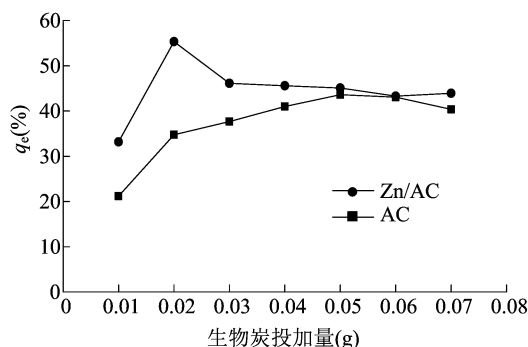


图6 生物炭的投加量对 COD 去除率的影响

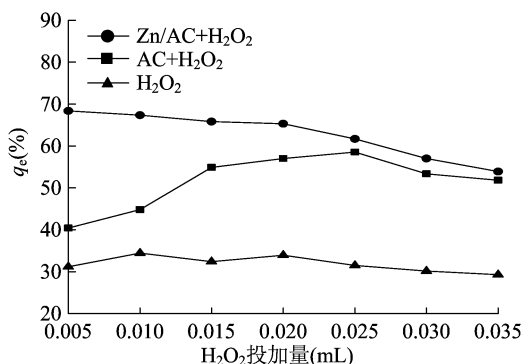


图7 过氧化氢投加量对 COD 去除率的影响

H_2O_2 氧化对 COD 的去除率最高为 34.44%,去除率很低,说明 H_2O_2 在没有催化剂存在时氧化分解废水作用很小。AC 和 Zn/AC 催化 H_2O_2 氧化的 COD 最高分别为 58.54%、68.38%,反应体系中 AC 和 Zn/AC 均可以提高 H_2O_2 的分解率,其中加入 Zn/AC 时 H_2O_2 分解率更高。生物炭在催化过氧化氢氧化有机物的反应中,能够和碱性溶液中 OH^- 作用一样,引发一系列链式分解反应。根据 H_2O_2 催化氧化反应机理,反应体系中的催化剂能够提高 H_2O_2 分解产生羟基自由基的效率,增加溶液中羟基自由基的浓度,提高有机物的去除率^[12]。但是随着 H_2O_2 投加量的增加,COD 去除率缓慢下降。Zn/AC 催化剂对废水的降解作用明显, H_2O_2 最佳投加量为 0.005 mL。

2.4.4 pH 值的影响 不同 pH 值条件下,AC、Zn/AC 催化 H_2O_2 氧化养猪场废水的 COD 去除率见图 8。

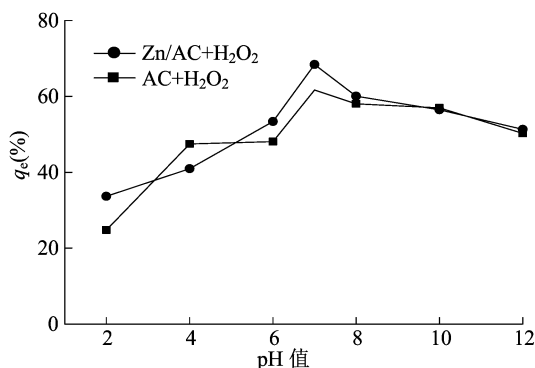


图8 pH 值对 COD 去除率的影响

由图 8 可知,随着 pH 值逐渐增加,Zn/AC 的 q_e 由 33.68% 逐渐上升,最高去除率 68.39% (pH 值 = 7);AC 的 q_e 也由 pH 值 = 2 时的 24.79% 逐渐上升至 pH 值 = 7 时的 61.67%。但当 pH 值继续增加时, q_e 反而逐渐下降。这是由于 pH 值较低时活性炭的吸附位点与 H^+ 结合,导致 COD 的去除率很低;随着 pH 值的增加,由于与 H^+ 结合的吸附位点被释放出来并与污染物结合,所以 COD 的去除率快速增大;当 pH 值较大时,由于溶液中游离的 OH^- 与过氧化氢分解的 $\cdot\text{OH}$ 的反应加速了过氧化氢的分解,从而降低了氧化效果,所以 q_e 呈下降趋势^[13]。综上所述,对于 Zn/AC、AC 去除养猪场废水 COD 来说,反应最佳 pH 值均为 7。

2.4.5 时间的影响 不同时间下,AC、Zn/AC 催化 H_2O_2 氧化养猪场废水的 COD 去除率见图 9。随着时间的增加,COD 的去除效率先增大后减小,未经负载的猪粪生物炭对于养猪场废水的催化氧化也具有一定的催化能力,其本身对废水中的有机成分具有较强的吸附性能。在反应时间少于 4 h 时, q_e 随时间的延长逐渐增加,在 4 h 时达到 61.67%,而当反应时间超过 4 h 时, q_e 随时间增加反而降低。

对于 Zn/AC 来说,在 8 h 时达到最大,继续增长时间使 COD 的去除效率变低,所以最佳去除时间

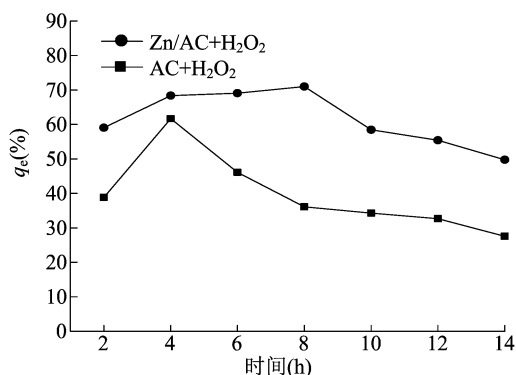


图9 时间对 COD 去除率的影响

为 8 h。这主要是由于刚开始时生物炭存在大量的活性位点,所以有较大的吸附速率,随着活性位点逐渐被占据,吸附的速率开始逐渐降低,最终到达饱和平衡。

2.5 催化剂的重复使用

为了考察 Zn/AC 重复使用效果,将每次试验后的生物炭取出,置于 105 ℃ 的烘箱中干燥,反复称量至恒质量后在上述最佳反应条件下对养猪场废水进行重复试验。

由图 10 可见,生物炭重复使用 1、2 次时去除率仍能达到初次使用时的 84.65%、80.22%。说明载锌生物炭具有可重复利用性。重复使用达到 8 次时对养猪废水 COD 去除率为 4.58%,说明生物炭已经基本失去活性。生物炭使用中的破损及活性组分 ZnO 的溶出或者生物炭活性中心被吸附物覆盖都有可能造成催化效果的降低。

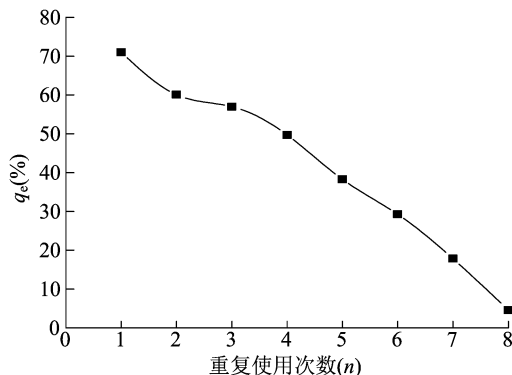


图10 催化剂使用次数对 COD 去除率的影响

3 结论

以猪粪活性炭负载 Fe、Zn 制备的生物炭对实际养猪场废水的氧化处理均具有一定的催化能力。其中 Zn/AC 的活性相对较高,对养猪场废水的 COD 去除率也最高。

制备 Zn 负载猪粪生物炭的优化工艺参数:浸渍浓度为 0.5 mol/L,浸渍时间 24 h、活化温度 500 ℃、活化时间 120 min。

在废水 COD 为 2 904 mg/L 时,投加 0.02 g Zn/AC、0.005 mL H₂O₂,反应 8 h,pH 值为 7,温度在 55 ℃ 的条件下,COD 去除率效果最好,高达 70.98%。

相较于 Zn/AC,AC 对养猪场废水吸附效果不佳,最优条件下对养猪场废水最大去除率仅为 61.67%。

生物炭具有较强的吸附能力以及一定的催化能力,可能是由于其表面含有大量如羟基与酚羟基之类

的酸性或碱性基团;生物炭表面物存在有为金属和金属氧化物的催化活性提供有效活性中心的结晶缺陷;生物炭具有如比表面积大、亲油性强等优良的理化特性,导致其对 H₂O₂ 有较强的吸附能力,为反应提供较大的反应面积,从而提高反应速率^[14]。

重复使用试验表明,Zn/AC 具有可重复利用性,生物炭重复使用 1、2 次时仍能达到很好的去除效果。催化剂在重复使用中其催化活性逐渐降低。

参考文献:

- [1]郭洪友. 浅析畜禽粪便的危害及无害化处理技术[J]. 农技服务,2017,34(7):163.
- [2]周光,吴兆波. 畜禽粪便的危害及防治对策[J]. 中国资源综合利用,2009,27(10):26-27.
- [3]刘荣荣. 畜禽粪便环境污染的产生及危害[J]. 畜牧兽医学报,2017(5):27.
- [4]Mezohegyi G,Zee F P V D,Font J,et al. Towards advanced aqueous dye removal processes:a short review on the versatile role of activated carbon[J]. Journal of Environmental Management,2012,102:148-164.
- [5]刘高伟,曾桂凤,周永生,等. ZnCl₂/活性白土催化剂的制备及其催化 Diels-Alder 反应研究[J]. 现代化工,2014,34(8):67-69,71.
- [6]朱梦莹. 不同热解温度鸡骨炭的制备及其对水中重金属吸附性能的研究[D]. 长沙:湖南大学,2016.
- [7]汤鸿,庞亚芳,李启东. 改性活性炭对氨和三甲胺的吸附特性研究[J]. 环境化学,2000(5):431-435.
- [8]吴霞. 负载金属催化剂的结构性能表征[J]. 广东化工,2012(9):39,46.
- [9]周春晖,罗锡平,葛忠华,等. 酸化黏土负载 ZnCl₂ 催化剂的制备及其对苯基化反应的催化性能[J]. 催化学报,2003,24(8):579-584.
- [10]刘南. 改性吸附材料对恶臭气体的吸附效应与机理研究[D]. 长春:吉林大学,2011.
- [11]Mailler R, Gasperi J, Coquet Y, et al. Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(1): 1-23.
- [12]Khorramfar S, Mahmoodi N M, Arami M, et al. Oxidation of dyes from colored wastewater using activated carbon/hydrogen peroxide[J]. Desalination,2011,279(1/2/3):183-189.
- [13]洪浩峰,潘湛昌,徐阁,等. 活性炭负载催化剂臭氧催化氧化处理印染废水研究[J]. 工业用水与废水,2010(3):29-33.
- [14]高亚光. 生物炭基催化剂制备及其湿式催化氧化性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018.