氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料对柠檬酸废水处理效果的研究*

齐世鑫[1] 邓燕萍[1] 杨 达[1] 张 浩[1] 蓝惠霞[1,2**]

(1. 青岛科技大学环境与安全工程学院, 山东 青岛 266042;
2. 福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室, 福建 莆田 351100)

摘要:为了研究氧化石墨烯/四氧化三铁(Fe_3O_4)纳米材料对低浓度柠檬酸废水的处理效果.本研究将实验分为4组,包括空白组、氧化石墨烯组、Fe_3O_4 组和氧化石墨烯/Fe_3O_4 组,利用不同材料分别处理实验模拟柠檬酸废水,分析重铬酸盐耗氧量(COD_{Cr})去除率动态曲线、耗氧量、比耗氧速率和污泥指数等指标,比较其对废水的处理效果.与其他组相比,氧化石墨烯/Fe_3O_4 组在最短的时间(4 h)达到降解平衡,一级反应动力学曲线的降解速率常数最高(0.238 3 h^{-1}),且得到了最高的 COD_{Cr} 去除率(86.78%);该组的耗氧量和比耗氧速率最大,分别为2.80 mg/L 和15.87 mg/(L·h·g);污泥性能检测结果表明该组污泥的沉降性能、污泥活性、疏水性能和絮凝性能的改善程度均优于其他组.

关键词:氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料;废水处理;重铬酸盐耗氧量;比耗氧速率;污泥指数
中图分类号:X703 **DOI**:10.19789/j.1004-9398.2020.05.006

0 引 言

柠檬酸是一种重要的有机酸,其生产过程中会产生大量高浓度有机废水,处理不当会对水体造成严重污染,对水生生物的生存造成不良影响.柠檬酸废水多属于可生化性好的高浓度有机废水[1],目前主要采用厌氧-好氧生物法处理柠檬酸废水,高浓度的柠檬酸废水经厌氧处理后还需经好氧生物系统进一步处理[2].在好氧生物处理技术中,好氧活性污泥法因操作简便而被广泛应用,该技术属于生物处理方法,是利用悬浮生长的微生物处理有机废水[3].微生物经过吸附、细胞代谢和凝聚与沉淀3个过程去除废水中的有机物.好氧生物强化技术具有微生物生长繁殖速度快,处理时间短和处理效率高等优点而受到广泛关注[4].

然而活性污泥法对水质水量变化的适应性较低,污泥产量较高[5],因此,如何利用好氧生物强化技术处理污水的同时又能提升污泥活性是当前的研究点.生物强化技术中以铁系化合物的强化效应的应用较多,四氧化三铁(Fe_3O_4)作为铁系化合物的典型代表,具有无毒、导电性高和磁性强等优点,且现有研究表明,Fe_3O_4 纳米颗粒能显著提高污泥活性[6],但在水中单独投加时其易形成团聚,使纳米颗粒表面积缩小,从而增加了投加量[7],并且微生物长期接触 Fe_3O_4 纳米颗粒会损伤其细胞膜.氧化石墨烯自问世以来,深受研究者的青睐,其具有化学稳定性高、电子迁移率快和比表面积大等优点,使其能促进菌种之间的电子传递和细胞的生长[8].仅氧化石墨烯材料在实际使用时存在一定的局限性,如纳米级氧化石墨烯会引起微生物细菌膜诱导氧化应激和细胞凋亡[9].

氧化石墨烯的结构是片层结构,若将 Fe_3O_4 修饰在其表面,可在增加比表面积的同时降低 Fe_3O_4 的团聚[10-11],若利用 Fe_3O_4 和氧化石墨烯的综合优势,能够加速电子的转移,促进细胞新陈代谢,从而强化活性污泥的处理效果.因此,本研究利用 Fe_3O_4 修饰氧化石墨烯形成纳米复合材料,并用于强化好氧活性污泥处理低浓度柠檬酸废水,研究复合材料对污泥理化性能的影响,并优化最适投加量,以期

收稿日期:2019-03-18
* 福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室开放经费资助课题(PY18002);青岛科技大学校级大学生创新创业训练计划项目(201810426226)
** 通信作者:lanhuixia@163.com

为实际工程应用提供参考.

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂

石墨粉和分析纯无水碳酸钠(Na_2CO_3)购自天津博迪化工股份有限公司;分析纯高锰酸钾($KMnO_4$)、分析纯30%过氧化氢(H_2O_2)、分析纯磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、分析纯重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)、牛肉膏和蛋白胨购自天津市鼎盛鑫化工有限公司;分析纯硝酸钠($NaNO_3$)和分析纯硫酸汞($HgSO_4$)购自天津市北联精细化学品开发有限公司;分析纯柠檬酸($C_6H_8O_7$)购自天津市恒兴化学试剂制造有限公司;分析纯硫酸铵[$(NH_4)_2SO_4$]和分析纯硫酸银(Ag_2SO_4)购自国药集团化学试剂有限公司;分析纯碳酸氢钠($NaHCO_3$)购自天津市河东区红岩试剂厂;分析纯氢氧化钠(NaOH)和分析纯氨水($NH_3 \cdot H_2O$)购自天津市科密欧化学试剂有限公司;分析纯98%浓硫酸(H_2SO_4)和分析纯七水合硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)购自烟台远东精细化工有限公司;分析纯六水合氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)购自天津市巴斯夫化工有限公司;分析纯无水乙醇(C_2H_5OH)和分析纯苯酚(C_6H_5OH)购自天津市化学试剂三厂.本实验所用水(H_2O)均为去离子水.

1.2 实验仪器

采用日本电子株式会社生产的JSM-6700F型扫描电子显微镜进行纳米材料表面形貌表征;采用北京普析通用仪器有限责任公司生产的TU-1901型双光束紫外-可见分光光度计测量样品吸光度;采用美国HACH公司生产的DRB100型化学需氧量快速消解仪和DR1010型化学需氧量测定仪进行消解和测定重铬酸盐耗氧量(COD_{Cr});采用北京市永光明医疗仪器有限公司生产的202-0型台式干燥箱进行污泥烘干;采用上海民桥精密科学仪器有限公司生产的06672型电子天平称量污泥质量.

1.3 氧化石墨烯/Fe_3O_4纳米材料制备

氧化石墨烯的制备.以石墨为原料,采用改进的Hummers法制备氧化石墨烯[12].

Fe_3O_4纳米磁性颗粒制备.以$NH_3 \cdot H_2O$作为沉淀剂,采用化学沉淀法制备纳米磁粉.将25 mL 0.25 mol/L的$FeCl_3 \cdot 6H_2O$置于三口烧瓶中,在N_2(纯度≥98%)保护下,向三口烧瓶中加入25 mL 0.25 mol/L的$FeSO_4 \cdot 7H_2O$与250 mL 0.25 mol/L的$NH_3 \cdot H_2O$,剧烈搅拌,并置于30℃恒温水浴中.在混合液从橙红色逐渐变为黑色后,继续搅拌15 min,终止反应后,在离心半径10 cm,4 000 r/min下离心10 min.用H_2O和无水乙醇反复洗涤,直至pH 7,同样条件下离心后除去上清液,在60℃下真空干燥24 h后,研磨获得Fe_3O_4纳米磁性颗粒[13].

氧化石墨烯/Fe_3O_4纳米材料的制备.称取0.02 g氧化石墨烯加入100 mL H_2O中,搅拌后超声波处理1 h,形成质量浓度为0.2 g/L的氧化石墨烯溶液;加入0.10 g Fe_3O_4纳米磁性颗粒,超声15 min后,以离心半径10 cm,4 000 r/min离心15 min,倒掉部分上清液,保留混合液10 mL,并摇匀胶体使Fe_3O_4颗粒不沉积在离心管底部,重复上述清洗过程2~3次直到溶液与纳米粒子充分混合,同上条件离心后去除H_2O.放入60 ℃真空干燥箱中干燥2 h,然后迅速冷却至室温,取出氧化石墨烯/Fe_3O_4纳米材料样品放入干燥袋中备用.

1.4 废水处理

在废水中,以柠檬酸、$(NH_4)_2SO_4$和KH_2PO_4分别为碳、氮和磷源,按照碳、氮和磷的物质的量比为100∶5∶1配制模拟废水,用固体NaOH调节溶液pH 7,其COD_{Cr}质量浓度约为300 mg/L.

氧化石墨烯/Fe_3O_4纳米材料投加量优化.配制牛肉膏蛋白胨的液体培养基,取7个锥形瓶分别加入150 mL牛肉膏蛋白胨后塞上棉塞,进行高压蒸汽灭菌,取2 mL具有活性的好氧污泥上清液分别放至每个锥形瓶中,向7个锥形瓶依次加入0、0.1、0.3、0.5、0.6、0.7和0.8 g/L的氧化石墨烯/Fe_3O_4纳米材料.置于25 ℃摇床中振荡,测量不同时间溶液在波长为600 nm时的吸光度.

将实验分为空白组、氧化石墨烯组、Fe_3O_4组和氧化石墨烯/Fe_3O_4组共4组.每组取500 mL样品,空白组不添加任何物质,其余组分别添加0.8 g/L氧化石墨烯溶液、Fe_3O_4纳米颗粒溶液和氧化石墨烯/Fe_3O_4纳米材料溶液,以24 h为周期测定COD_{Cr}去除率.每组实验重复3次.

1.5 处理效果测量

通过分析不同组处理后,体系微生物的含量、不同组达到COD_{Cr}去除率平衡所需要的时间和去除率与污泥指标参数进行分析处理效果.

1.5.1 COD_{Cr}去除率动态曲线及反应动力学研究

COD_{Cr}去除率测量.抽取20 mL的出水,使用0.22 μm的滤膜过滤2~3次,取0.08 g $HgSO_4$置于消解管中,加入3 mL消解液和2 mL水样后摇匀,

采用 COD_{Cr} 快速消解仪在 165℃ 下消解 2 h,冷却后测定 COD_{Cr} 值.

分别对 4 组实验的 COD_{Cr} 去除率与时间进行线性拟合,假设各组实验符合一级反应特征,绘制 $\ln\rho_{t(COD)} = -kt + \ln\rho_{0(COD)}$ 曲线. 其中 t 为反应时间,$\rho_{0(COD)}$ 为样品初始 COD_{Cr} 质量浓度,$\rho_{t(COD)}$ 为样品在 t 时刻的 COD_{Cr} 质量浓度.

1.5.2 耗氧量和比耗氧速率(specific oxygen uptake rate,u_{SOUR})测量

在 4 个 250 mL 锥形瓶中分别加入 80 mL 好氧活性污泥和 100 mL 柠檬酸废水,空白组不添加任何物质,其余组分别添加 0.8 g/L 的氧化石墨烯溶液、Fe_3O_4 纳米颗粒溶液和氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料溶液. 采用溶解氧仪测定 0、5、10、20、30、50、70 和 90 min 时的溶解氧量. 不同时间耗氧量为该时间溶解氧量与 0 时溶解氧量的差值. 以单位质量的微生物在单位时间内所利用的溶解氧量,来反映氧存在条件下微生物的活性. 单位时间内溶解氧量随时间变化的曲线斜率即为微生物呼吸速率[$dm(DO)/dt$,mg/(L·h)];取一定量污泥样品称质量(m),烘干后称质量(m_1),灼烧后再次称质量(m_2),则该污泥中微生物质量(x)为($m_2 - m_1$)/m. 其计算公式为

$$u_{SOUR} = \frac{dm(DO)/dt}{x}.$$

1.5.3 污泥指标测量

反应器运行 30 d 后,进行污泥指标的测量.

混合液悬浮固体量 ρ(MLSS)测量. 将 4 个定量滤纸烘干至质量恒定后称质量(m_0),分别用该滤纸过滤 100 mL 4 组实验的水样,将过滤后的滤纸烘干 2 h 冷却至室温后再次称质量(m). 则该水样的 $\rho(MLSS) = (m - m_0)/V$,式中 m 为不同组污泥的质量;V 为样品的体积,$V = 100$ mL. 实验所用烘干温度为103 ~ 105℃.

30 min 污泥沉降比 $\varphi(SV_{30})$ 测量. 取 100 mL 废水放于量筒中,静置 30 min 后,读取污泥的体积,计算污泥体积百分数即为 $\varphi(SV_{30})$ 的值.

污泥体积指数(I_{SV})测量. $I_{SV} = \varphi(SV_{30})/\rho(MLSS)$. $\varphi(SV_{30})$ 和 I_{SV} 越小,表明污泥的沉降性能越好,出水浊度越低[14]. 当 $I_{SV} < 50$ mL/g 时,表明污泥无机化严重、活性低;当 $I_{SV} > 150$ mL/g 时,表明污泥可能会发生膨胀且对出水水质有影响[15].

胞外多糖质量分数 w(PS)测量. 采用苯酚-硫酸法测量质量[16]. 首先配制 0、10、30、50、80、100 mg/L 的葡萄糖标准溶液,每种质量浓度取1 mL 溶液置于具塞比色管中,加入 5% 苯酚 1 mL,混匀. 迅速加入 5 mL H_2SO_4,振荡使其完全混合,静置 10 min 再振荡,然后于 25 ~ 30 ℃ 水浴中反应 20 min 后,在 480 nm 处测量吸光度,绘制浓度-吸光度标准曲线. 在反应器中取摇匀的水样,用上述方法测定吸光度,根据所做的标准曲线计算污泥中 w(PS).

1.6 数据处理

所有数据以平均值表示. 采用 origin 软件对实验数据进行处理.

2 实验结果

2.1 氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料结构

对氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料进行了扫描电镜(SEM)表征,其具体形貌如图 1 所示. 可知氧化石墨烯片层上包裹着大量的小颗粒物,且颗粒较小、分散均匀,团聚现象不明显,说明 Fe_3O_4 纳米磁性颗粒成功修饰在氧化石墨烯片层上.

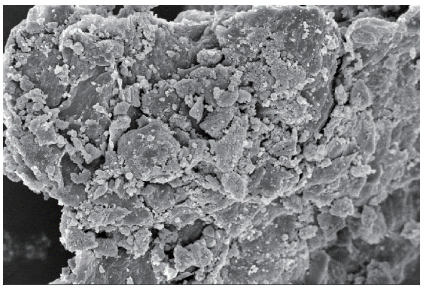


图 1　氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料的扫描电子显微镜图

2.2 氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料投加量优化

废水中加入不同质量浓度氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料时,溶液吸光度随时间变化曲线如图 2 所示. 由溶液吸光度变化曲线可知,添加氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料后,随着时间的增加,溶液吸光度变化趋势呈缓慢增加、快速增加、加速增加和趋于稳定. 在反应进行 8 h 时,0、0.1、0.3、0.5、0.6、0.7 和 0.8 g/L 氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料溶液的吸光度分别为 0.087、0.089、0.112、0.152、0.139、0.149 和 0.158. 不同质量浓度整体数据显示,氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料质量浓度为 0.8 g/L 时,溶液吸光度值均高于其他质量浓度. 因此,选择 0.8 g/L 氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料为最佳浓度.

2.3 COD_{Cr} 去除率及反应动力学

不同组的 COD_{Cr} 去除率随时间变化的趋势如图

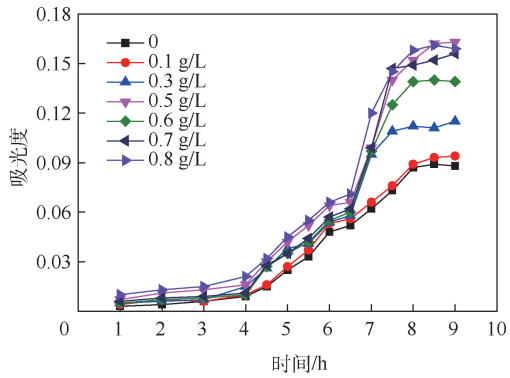


图 2　不同质量浓度时石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料溶液吸光度随时间变化曲线

3 所示. 与空白组相比,氧化石墨烯组、Fe_3O_4 组和氧化石墨烯/Fe_3O_4 组 COD_{Cr} 去除率均有所增加,说明这 3 组均促进了 COD_{Cr} 的降解. 空白组、氧化石墨烯组、Fe_3O_4 组和氧化石墨烯/Fe_3O_4 组分别在 8、7、5 和 4 h 后达到降解平衡,对应 COD_{Cr} 去除率分别为 72.85%、81.06%、82.32% 和 86.78%. 对比达到降解平衡时间和 COD_{Cr} 去除率,可知氧化石墨烯/Fe_3O_4 组降解效果最佳.

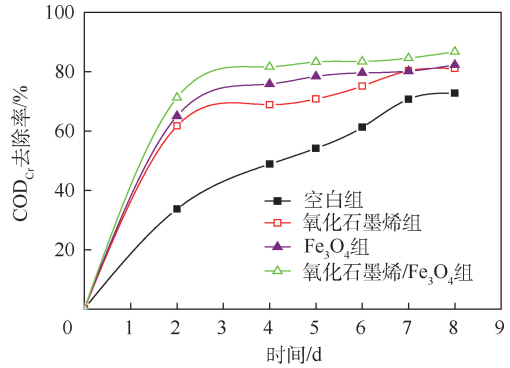


图 3　不同组间 COD_{Cr} 去除率随时间变化曲线

空白组、氧化石墨烯组、Fe_3O_4 组和氧化石墨烯/Fe_3O_4 组的一级反应动力学曲线分别是 $\ln\rho_{t(COD)} = -0.124\,4t + 5.106\,7$, $R^2 = 0.964\,2$; $\ln\rho_{t(COD)} = -0.194\,1t + 4.921\,7$, $R^2 = 0.919\,7$; $\ln\rho_{t(COD)} = -0.158\,5t + 4.803\,3$, $R^2 = 0.915\,9$; $\ln\rho_{t(COD)} = -0.238\,3t + 4.906\,8$, $R^2 = 0.922\,5$. R^2 均大于 0.900 0,拟合曲线线性关系良好,符合假设,服从一级反应动力学. 各体系的反应速率常数由大到小排序为:氧化石墨烯/Fe_3O_4 组、氧化石墨烯组、Fe_3O_4 组、空白组.

2.4　耗氧量和 SOUR 分析

不同组间耗氧量随时间变化曲线如图 4 所示. 与空白组相比,氧化石墨烯组、Fe_3O_4 组和氧化石墨烯/Fe_3O_4 组耗氧量均有所增加;与其他组相比,在 0~30 h 内,氧化石墨烯/Fe_3O_4 组的耗氧量增加速度最大. 在反应进行 30 h 时,空白组、氧化石墨烯组、Fe_3O_4 组和氧化石墨烯/Fe_3O_4 组的耗氧量分别为 2.12、2.50、2.47 和 2.80 mg/L. 经计算,空白组、氧化石墨烯组、Fe_3O_4 组和氧化石墨烯/Fe_3O_4 组的 u_{SOUR} 分别为 12.36、13.45、13.20 和 15.87 mg/(L·h·g).

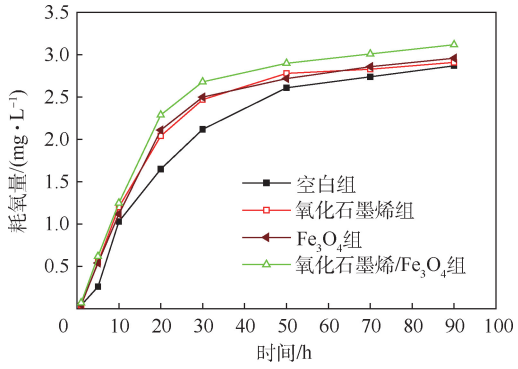


图 4　不同组间耗氧量随时间变化曲线

2.5　污泥指标分析

实验 30 d 后,不同组的污泥指标详细值列于表 1. 与实验前相比,实验后各组的 ρ(MLSS)值均有所增高,空白组、氧化石墨烯组、Fe_3O_4 组和氧化石墨烯/Fe_3O_4 组的 ρ(MLSS)增加量分别是 1.61%、2.03%、2.00% 和 3.75%;与实验前相比,实验后各组 $\varphi(SV_{30})$、I_{SV} 和 w(PS)值均有所降低,空白组、氧化石墨烯组、Fe_3O_4 组和氧化石墨烯/Fe_3O_4 组对应

表 1　不同组实验前后污泥指标值

组别	ρ(MLSS)/(g·L^{-1})		$\varphi(SV_{30})$/%		I_{SV}/(mL·g^{-1})		w(PS)/(mg·g^{-1})	
	实验前	实验后	实验前	实验后	实验前	实验后	实验前	实验后
空白组	4.35	4.42	28.7	27.0	65	62	58	30
氧化石墨烯组	4.44	4.53	25.6	24.9	58	55	52	27
Fe_3O_4 组	4.51	4.60	27.5	26.1	61	58	67	36
氧化石墨烯/Fe_3O_4 组	4.53	4.70	25.2	23.8	56	51	44	25

注:ρ(MLSS)为混合液悬浮固体浓度;$\varphi(SV_{30})$为 30 min 污泥沉降比;I_{SV} 为污泥体积指数;w(PS)为胞外多糖质量分数.

指标的下降率分别是 5.92%、2.73%、5.09% 和 5.56%,4.62、5.17%、4.92% 和 8.93%,48.3%、48.1%、46.3% 和 43.2%.

3 讨 论

溶液吸光度随时间的变化趋势可以反映该溶液中微生物数量随时间的变化趋势[17],在不同质量浓度时,氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料溶液的吸光度与时间的变化趋势表明,微生物数量增长的整体趋势呈缓慢增加、快速增加、加速增加和趋于稳定,即在 0~4.0 h,曲线增加缓慢,微生物数量处于停滞期;4.0~7.5 h,曲线呈上升趋势,微生物数量呈对数增长;7.5 h 之后,曲线增长的速率减小,表明微生物数量进入静止期,微生物数量达到最大. 当投加的氧化石墨烯/Fe_3O_4 质量浓度为 0.8 g/L 时,溶液吸光度值最高,微生物数量最多.

与空白组相比,其余 3 组 COD_{Cr} 去除率均增加,是因为氧化石墨烯、Fe_3O_4 纳米颗粒、氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料都能加速电子的转移,促进细胞的新陈代谢. 与 Fe_3O_4 组相比,氧化石墨烯组 COD_{Cr} 去除率有所下降,主要原因是相较于 Fe_3O_4 纳米颗粒,氧化石墨烯材料的密度小,容易漂浮在水面上,易随出水流失[18],造成 COD_{Cr} 去除率有所下降. 与氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料相比,Fe_3O_4 纳米颗粒表面积缩小且易发生团聚[19],导致 COD_{Cr} 去除率不佳. 通过对比不同组达到降解平衡的时间、COD_{Cr} 去除率和一级反应动力学的反应速率常数可知,氧化石墨烯/Fe_3O_4 组可在最短的时间内达到最高的 COD_{Cr} 去除率,说明氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料的促进作用更明显,其具有氧化石墨烯与 Fe_3O_4 纳米颗粒的综合优势,提升了柠檬酸废水的处理效果.

与其他组相比,氧化石墨烯/Fe_3O_4 组的耗氧量最多,氧呼吸速率最快;只添加 Fe_3O_4 和石墨烯的体系略低,但都高于空白组. 这表明复合材料的加入增大了废水的可生化性. 氧化石墨烯/Fe_3O_4 组的 SOUR 最高,微生物进行内源呼吸消耗有机物速率加快,提高了废水处理效率. 污泥指标检测表明,整体而言,经氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料处理后,污泥的沉降性能、污泥活性、疏水性能和絮凝性能等均得到了较大改善.

4 结束语

本研究以模拟的柠檬酸废水为研究对象,通过不添加任何物质和分别添加氧化石墨烯溶液、Fe_3O_4 纳米颗粒溶液和氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料溶液进行废水处理效果研究,结果证实氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料对废水的处理效果和污泥的性能提升均有非常好的效果. 现有研究存在的问题是在进行氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料质量浓度优化时,未进行更高质量浓度(>0.8 g/L)的实验,下一步将尝试优化氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料中氧化石墨烯和 Fe_3O_4 纳米颗粒的修饰比例,以及提升废水中氧化石墨烯/Fe_3O_4 纳米材料的投加量等,进行污水处理效果研究.

参 考 文 献

[1] 方贵银, 汪苹, 唐文涛, 等. 功能菌株对柠檬酸废水污泥减量和脱水的影响[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(7): 65-70.

[2] XU J, SU X F, BAO J W, et al. A novel cleaner production process of citric acid by recycling its treated wastewater [J]. Bioresource Technology, 2016, 211: 645-653.

[3] 郭耀, 李志华, 杨成建, 等. 活性污泥物理结构对呼吸过程的影响[J]. 环境科学, 2019, 40(6): 2813-2820.

[4] 刘锁, 牛川, 李贺. 低温下活性污泥处理废水技术的研究进展[J]. 环境科技, 2019, 32(1): 54-58.

[5] 方芳, 陈慧, 王苏娜, 等. 化学解偶联剂对活性污泥胞外聚合物的影响研究[J]. 环境科技, 2018, 31(5): 7-10+24.

[6] MA B R, LI S S, WANG S, et al. Effect of Fe_3O_4 nanoparticles on composition and spectroscopic characteristics of extracellular polymeric substances from activated sludge [J]. Process Biochemistry, 2018, 75: 212-220.

[7] 袁征南, 马占芳, 黄潇楠. 石墨烯纳米复合材料在电化学免疫传感器中的应用[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2015, 36(6): 47-51.

[8] 黄毅, 陈永胜. 石墨烯的功能化及其相关应用[J]. 中国科学(化学), 2009, 39(9): 887-896.

[9] SINGH A K, MULTANI S S, PATIL S B. ZnO nanorods and nanopolypods synthesized using microwave assisted wet

chemical and thermal evaporation method[J]. Indian Journal of Pure & Applied Physics, 2011, 49(4): 270 - 276.
[10] YI W, YUAN R, WEI C H, et al. A study on nitrogen removal efficiency of Pseudomonas stutzeri strains isolated from an anaerobic/anoxic/oxic wastewater treatment process[J]. African Journal of Biotechnology, 2010, 9(6): 869 - 873.
[11] 赵远, 黄伟九. 石墨烯及其复合材料的制备及性能研究进展[J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2011, 25(7): 64 - 70 + 91.
[12] SUN C, YANG S T, GAO Z, et al. Fe_3O_4/TiO_2/reduced graphene oxide composites as highly efficient Fenton-like catalyst for the decoloration of methylene blue[J]. Materials Chemistry & Physics, 2018, 223: 751 - 757.
[13] WILLIAMS G, KAMAT P V. Graphene-semiconductor nanocomposites: excited-state interactions between ZnO nanoparticles and graphene oxide[J]. Langmuir, 2009, 25(24): 13869 - 13873.
[14] LI C, HONG G S, WANGP W, et al. Wet chemical approaches to patterned arrays of well-aligned ZnO nanopillars assisted by monolayer colloidal crystals[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(5): 891 - 897.
[15] 刘志杰, 谢华, 俞毓馨, 等. 厌氧污泥胞外多聚物的提取、测定法选择[J]. 环境科学, 1994, 15(4): 23 - 26.
[16] 王璇, 贺晓莹. 氧化石墨烯的制备与表征[J]. 辽宁化工, 2020, 49(1): 36 - 37.
[17] 董自艳,戴翠,马仕洪,等. 紫外-可见分光光度法快速确定细菌菌液的浓度[J]. 中国药品标准, 2014, 15(2): 120 - 121.
[18] 胡忠苇, 曹珊珊, 颜峰. Fe_3O_4@SiO_2 磁性纳米材料的制备及结构调控[J]. 西部皮革, 2020, 42(4): 2.
[19] 吕双, 杨雪, 吕洁, 等. Fe_3O_4 纳米吸附剂的制备及其去除水中 Cr(Ⅵ)的吸附机理研究[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2016, 37(4): 412 - 417.

Study on the Treatment of Citric Acid Wastewater with Graphene Oxide/Fe_3O_4 Nanomaterial

QI Shixin[1] DENG Yanping[1] YANG Da[1] ZHANG Hao[1] LAN Huixia[1,2]

(1. College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao Shandong 266042;
2. Fujian Provincial Key Laboratory of Ecology-Toxicological Effects & Control for Emerging Contaminants, Putian Fujian 351100)

Abstract: In order to study the effect of graphene oxide/Fe_3O_4 nanomaterial on the treatment of low concentration citric acid wastewater. In this study, the experiment was divided into four groups, including blank group, graphene oxide group, Fe_3O_4 group and graphene oxide/Fe_3O_4 nanomaterial group. Different materials were used to treat the experimental simulation of citric acid wastewater, and the treatment effect of wastewater was compared by analyzing the dynamic curve of removal rate of dichromate oxygen consumed (COD_{Cr}), oxygen consumption, specific oxygen consumption rate and sludge index. Compared with other groups, the graphene oxide/Fe_3O_4 nanomaterial group reached the degradation equilibrium in the shortest time (4 h), the degradation rate constant of the first-order reaction kinetics curve was the highest (0.238 3 h^{-1}), and the COD_{Cr} removal rate was the highest (86.78%). The oxygen consumption and specific oxygen uptake rate of the graphene oxide/Fe_3O_4 nanomaterial group was the highest, 2.80 mg/L and 15.87 mg/(L · h · g) respectively. The results of sludge performance test showed that the improvement degree of settling performance, sludge activity, hydrophobic and flocculation performance of the graphene oxide/Fe_3O_4 nanomaterial group was better than that of other groups.

Keywords: graphene oxide/Fe_3O_4 nanomaterial; wastewater treatment; dichromate oxygen consumed; specific oxygen consumption rate; sludge index