环境工程学报
CHINESE JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
第 19 卷 第 7 期 2025 年 7 月
Vol. 19, No.7 Jul. 2025
http://www.cjee.ac.cn E-mail: cjee@rcees.ac.cn （010）62941074
DOI 10.12030/j.cjee.202405131 中图分类号 X703 文献标识码 A

富含羧基的炭基聚集介质的制备及有机物回收再利用

查一凡[1,2], 李大鹏[1,2,✉], 单苏洁[1,2]

1. 苏州科技大学环境科学与工程学院，苏州 215009；2. 苏州科技大学环境生物技术研究所，苏州 215009

摘　要　以污水处理厂剩余污泥为原料，通过一步水热法将其制备成富含羧基的水热炭，再通过接枝共聚工艺将其制备成具有混凝性能的聚集介质从而能实现有机物捕集的目标。聚集介质对污水的 COD、浊度、N 以及 P 的去除率分别为 62.06%、89.67%、23.6%、34.7%。同时本研究尝试利用回收的有机物继续制备聚集介质。在相同的水热条件下，可以将其制备成水热炭并在相同的接枝条件下制备成聚集介质（$RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$），结果表明其对有机物的捕集效果依然较好，对 COD 的去除率为 52.84%，略低于剩余污泥制备的聚集介质，这可能是因为表面的酸性官能团的减少导致聚合程度评价指标出现下降，从而影响混凝效果，但上述研究结果表明从生活污水中富集回收的有机物可以制备成具有混凝性能的聚集介质，并循环利用。

关键词　富含羧基；炭基聚集介质；混凝；有机物回收

污水可持续化处理的核心在于将污水视作可再生资源。研究表明，污水中同时含有化学能和热能，化学能主要来源于污水中的有机物分解[1]，当耗氧有机物 (以 COD 计) 为 600 mg·L^{-1} 时，城市废水的化学能可达 1.67~2.33 kWh，携带的热能约为 7 kWh[2]。这一特性为污水资源回收再利用提供了理论支撑，对污水中有机物进行回收[3] 是未来污水处理的重要发展方向。

目前，城市污水中有机物回收的主要方式为化学强化处理工艺（ chemically-enhanced primary treatment，CEPT），该工艺通过投加低剂量的金属盐（混凝剂）和少量的阴离子聚合物（助凝剂），促使悬浮形态和胶体形态的污染物脱稳、聚集，从而达到高效去除的目标，并且在此过程中产生的污泥量较少[4]。但由于城市污水排放量很大，污水处理方法所需的混凝剂量不容小视。为了降低成本，以各种废弃物为原料制备成可代替传统混凝剂的聚集介质成为当前研究的热点。TAWAKKOLY 等[5] 利用西班牙鼠尾草制作天然混凝剂，在堆肥渗滤液处理中实现了 COD 和浊度的高效去除；AHMAD 等[6] 制备的植物性混凝剂对水产养殖废水也表现出了良好的处理效能。

研究表明，剩余污泥经水热处理可形成表面富含酸性官能团（酚羟基、羧基等）的水热产物，通过接枝共聚技术可制备成具有混凝性能的炭基聚集介质，对污水中有机物的捕集率可以达到 70%。然而，现有研究主要集中在水热产物表面酚羟基官能团的形成机制，而对羧基官能团的形成机制尚不明确。基于此，本研究利用一步水热法探究羧基官能团的形成机制以及聚集介质制备，并尝试对回收的有机物进行再水热，实现聚集介质的循环利用。本研究结果可以为城市污水中有机物资源的可持续化处理提供数据支持。

1　材料与方法

1.1　实验原料

本研究所用的剩余污泥（SS）取自苏州市高新区污水处理厂的二沉池，其含水率为 99%±0.12%，有机质含量为 73%±0.27%。生活污水样本来自于该污水处理厂的初沉池。

收稿日期：2024-05-29　**录用日期**：2024-11-02

基金项目：国家自然科学基金资助项目 (51938010)

第一作者：查一凡 (1999—)，男，硕士研究生，研究方向为废水处理及资源化利用，1421253378@qq.com

✉通信作者：李大鹏 (1975—)，男，博士，教授，研究方向为给水处理工艺，ustsldp@163.com

1.2 实验方法

1）水热炭（hydrothermal charcoal，HC）的制备。按比例称取一定量的剩余污泥、丙烯酸（acrylic acid，AA）以及过硫酸铵，将三者放入反应釜内搅拌均匀，通过改变水热温度（170、190、210 ℃）、水热时间（4、8、12 h）以及丙烯酸浓度（0.3、0.6、1 mL·g^{-1}）来优化最佳制备条件。反应结束后将反应釜放入水中进行冷却。等温度降至 50 ℃ 以下后将反应釜体抬出，倒出固液混合物并清洗反应釜。分离固液混合物后，将固体在 80 ℃ 下烘干磨碎并用 100 目的筛子过筛，装入样品袋里。一共制备出 13 种不同的水热炭，分别命名为 $AAHC_{170\text{-}4}$、$AAHC_{190\text{-}4}$、$AAHC_{210\text{-}4}$、$AAHC_{170\text{-}8}$、$AAHC_{190\text{-}8}$、$AAHC_{210\text{-}8}$、$AAHC_{170\text{-}12}$、$AAHC_{190\text{-}12}$、$AAHC_{210\text{-}12}$、$AAHC_{190\text{-}4\text{-}0.3}$、$AAHC_{190\text{-}4\text{-}0.6}$、$AAHC_{190\text{-}4\text{-}1.0}$、HC，其中 170-4 表示水热温度为 170 ℃、水热时间为 4 h，190-4-0.3 表示水热温度为 190 ℃，水热时间为 4 h,丙烯酸与水热炭之比为 0.3。

2）炭基聚集介质的制备。称取 1 g AAHC（由丙烯酸改性制备成的富含羧基的水热炭）放入烧杯中，加入 50 mL 去离子水，超声分散 5 min 使固液混合均匀，pH 调至 4（利用浓度为 0.1mol·L^{-1} 的盐酸和氢氧化钠进行滴定调节），然后将混合液倒入四颈烧瓶后放入水浴锅中，通入纯 N_2 30 min 以创造无氧环境。在此期间称取好 75% 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 DMC 以及引发剂过硫酸钾 $K_2S_2O_8$。先加入过硫酸钾，待反应 10 min，再缓慢加入 DMC（约 10 s 一滴），等待 DMC 滴完将温度升至 70 ℃，保温反应 4 h。待反应结束后，利用离心机在转速为 4 000 r·min^{-1} 下将固液混合物分离。上层清液（接枝液）收集备用，下层固体在 80 ℃ 下烘至形成块状固体后磨碎过筛，命名为炭基聚集介质 AAHC-g-DMC。

3）聚集介质 AAHC-g-DMC 对生活污水的混凝效果。在混凝前投加由 AAHC-g-DMC 固体配置成 1 000 mg·L^{-1} 的固液混合物（液体可以利用之前保留下来的接枝液）。分别量取 1 000 mL 生活污水于有机玻璃杯中，设定 AAHC-g-DMC 的投加量为 0~50 mg·L^{-1}，进行混凝实验。在 120 r·min^{-1} 下搅拌 60 s；80 r·min^{-1} 下搅拌 4 min；30 r·min^{-1} 下搅拌 15 min，最后静置 0.5 h。探究其对污水中 COD、N、P 的去除效果。

4）聚集介质回收有机物的再水热。取样 25 L 生活污水，以 50 mg·L^{-1} 的投加量将具有最佳混凝性能的炭聚集介质投加到生活污水中进行混凝。混凝反应后静置 0.5 h，最后收集沉底的有机物。以质量比为 1∶100 的固液混合比（固体为沉底的有机物及投入的聚集介质、液体为混凝后的生活污水）投入到反应釜内并按相同的水热条件（水热时间为 4 h、水热温度为 190 ℃）再次水热炭化。将以有机物为原料生成的水热炭化的产物命名为 RAAHC，并利用 RAAHC 进行接枝共聚再次制备成聚集介质（RAAHC-g-DMC）并探究其混凝性能。

1.3 分析方法

富含羧基的炭基聚集介质的理化性质通过以下几种方法进行表征：1）官能团半定量分析利用傅里叶红外光谱仪测定（Nicolet IS 10，Thermo Fisher Scientific，美国）；2）官能团定量分析使用 Boehm 滴定法测定；3）Zeta 电位使用马尔文电位分析仪测定（Nano ZS，布鲁克海文，美国）。

混凝后的污水指标分析：1）浊度：取不同投加量下的上清液的浊度利用浊度仪进行测定（2100Q，哈希，美国）测量原液和混凝后的浊度；2）COD 及不同形态 COD 的占比：取不同投加量下的上清液 5 mL，向 COD 管中分别加入 1 mL 重铬酸钾、0.5 mL 硫酸汞、3.5 mL 硫酸银以及 2 mL 样品，然后放入消解锅里在 165 ℃ 下消解 30 min，胶体态和溶解态的 COD 则需要过 0.45 μm 和 0.22 μm 的滤头再测量；3）去除率：取不同投加量的上清液，分别测量总氮、氨氮和总磷磷酸的去除率。

2 结果与讨论

2.1 确定最佳羧基含量的水热炭制备条件

为了能够获得最佳羧基含量的水热炭，需要通过 Boehm 滴定法对不同水热条件下制备出的水热炭进行定量分析。Boehm 滴定测试结果如表 1 和表 2 所示。如表 1 所示，AAHC 的 3 种酸性官能团浓度均多于 HC 水热炭（hydrothermal charcoal，HC），羧基官能团的含量甚至提升了十几倍。在单体配比方面，随着单体丙烯酸的浓度由 0.3 mL·g^{-1} 提升至 0.6 mL·g^{-1}，水热炭表面的羧基含量由 0.938 2 mmol·g^{-1} 提升至 1.284 3 mmol·g^{-1}，酚羟基和内酯基分别从 0.203 9 mmol·g^{-1} 和 0.293 8 mmol·g^{-1} 提升至 0.229 2 mmol·g^{-1} 和 0.496 7 mmol·g^{-1}。酚羟基和内酯基提升不大，这与 GOKCE 等[7] 的研究结果基本一致，即催化

表 1　不同丙烯酸浓度下生成水热炭官能团的浓度

Table 1　Concentration of functional groups in hydrochar generated at different acrylic acid concentrations　　mmol·g^{-1}

样品	酚羟基	羧基	内酯基	总酸性基团
HC	0.189	0.103	0.231	0.524
$AAHC_{0.3}$	0.204	0.938	0.293	1.446
$AAHC_{0.6}$	0.234	1.284	0.552	2.071
$AAHC_{1}$	0.341	1.029	0.497	1.867

表 2　不同温度和时间下水热炭官能团的变化

Table 2　Variations in functional groups of hydrochar under different temperatures and durations　　mmol·g^{-1}

样品	酚羟基	羧基	内酯基	总酸性基团
$AAHC_{170\text{-}4}$	0.204	0.938	0.393	1.535
$AAHC_{190\text{-}4}$	0.234	1.284	0.522	2.071
$AAHC_{210\text{-}4}$	0.133	0.810	0.392	1.335
$AAHC_{190\text{-}8}$	0.210	0.754	0.493	1.457
$AAHC_{190\text{-}12}$	0.204	0.409	0.510	1.123

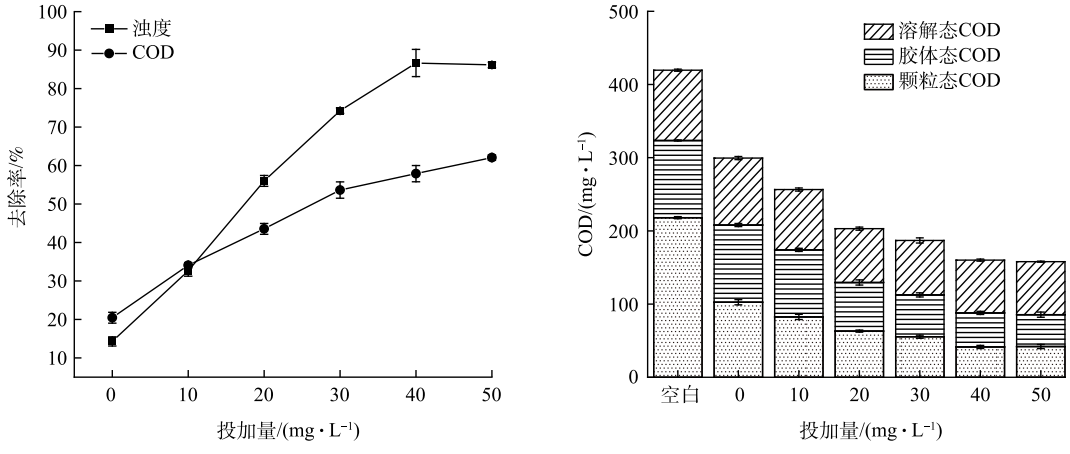
剂浓度会导致含氧官能团浓度增大。而随着单体丙烯酸的浓度继续升至 1 mL·g^{-1}，羧基官能团的含量从 1.284 3 mmol·g^{-1} 降至 1.029 4 mmol·g^{-1}。这可能是水热炭的孔洞坍塌不利于内部官能团的暴露[8]。

如表 2 所示，随着水热时间从 4 h 增加到 12 h，羧基的含量由 1.284 3 mmol·g^{-1} 下降到 0.409 2 mmol·g^{-1}。这可能是因为随着反应时间的延长，水热反应中的脱羧反应导致羧基官能团含量下降。当温度从 170 ℃ 增至 190 ℃ 时，羧基官能团含量由 0.938 2 mmol·g^{-1} 增加到 1.284 mmol·g^{-1}，可能是因为随着温度的上升，可促进羟基的生成[9]。而随着温度继续上升至 210 ℃，脱羧反应也开始加强，羧基官能团含量开始下降，说明并不是温度越高，羧基生成量越多。结果表明，丙烯酸浓度为 0.6 mL·g^{-1}、温度为 190 ℃、时间为 4 h 是制备羧基水热炭的最佳条件，此条件下制备出的水热炭羧基官能团含量为 1.284 mmol·g^{-1}。

2.2　聚集介质的制备及其混凝效果评价

以 $AAHC_{190\text{-}4}$（在 190 ℃ 水热 4 h 制备的水热炭）为聚集介质前体，通过接枝共聚技术制备出聚集介质 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$。具体条件为：接枝温度为 70 ℃，溶液 pH 为 3，接枝时间为 4 h，物料配比 m(DMC)∶m($AAHC_{190\text{-}4}$) 为 0.8。

1）聚集介质 AAHC190-4-g-DMC0.8 的投加量对 COD 和浊度去除率的影响。如图 1(a) 所示，随着 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 投加量的增加，污水的 COD 去除率呈显著上升趋势。这可能是因为聚集介质带有阳离子季铵盐基团，从而与污水中带负电的胶体颗粒发生电荷中和效应，从而形成大颗粒絮体沉降。与 COD 去除率不同的是，当聚集介质投加量超过 40 mg·L^{-1} 时，浊度去除率出现了轻微下降，这可能是因为 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 过量投加使得未参与反应的聚集介质悬浮在上清液中，导致浊度测定值回升，使浊度去除率下降。



(a) COD和浊度的去除率　　(b) COD的形态组成变化

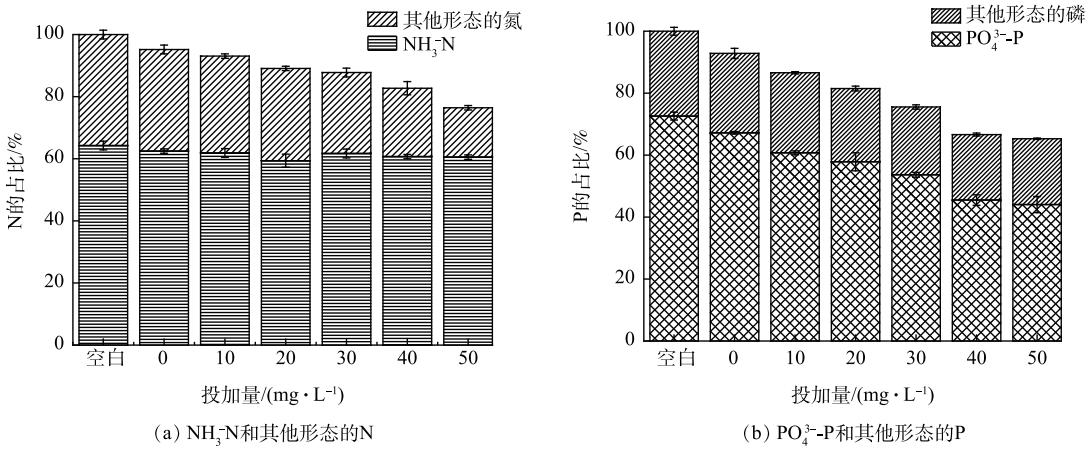
图 1　$AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 不同投加量对 COD 和浊度的去除效果

Fig. 1　Removal efficiency of COD and turbidity at different dosages of $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$

COD 由溶解态 sCOD，<0.22 μm、胶体态 cCOD，0.22~20 μm 以及颗粒态 pCOD，>20 μm3 种形态组成[10]。通过分析不同投加量下 COD 形态的组成变化来探究 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$对 COD 的去除机理。在未投加聚集介质时，通过自然沉降总 COD 由 422 mg·L^{-1} 下降到 299 mg·L^{-1}，其中的 114 mg·L^{-1} COD 的下降来自于 pCOD 的自然沉降。投加聚集介质后，cCOD 和 pCOD 开始出现下降，当投加量从 0 增加到 50 mg·L^{-1} 时，cCOD 和 pCOD 分别从 104 mg·L^{-1} 和 90 mg·L^{-1} 下降到 40 mg·L^{-1} 和 72 mg·L^{-1}，而 sCOD 基本没有变化。这主要是因为 pCOD 的粒径较大，容易与聚集介质发生碰撞和吸附，再进一步通过吸附架桥增大絮体粒径，从而使得絮体质量增大，在絮体沉降时还会通过网捕卷扫作用将一些小絮体一起沉降，使沉降性能得到提升。cCOD 则主要是通过与聚集介质表面所带的阳离子基团发生电荷中和形成大颗粒絮体沉降。而对 sCOD 的去除效果一般，这与 WANG 等[11] 的研究结果一致。

2）聚沉介质 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 对 N 和 P 的去除效果。如图 2(a) 所示，随着 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 投入量的增加氨氮的含量几乎没有下降，这可能是因为氨氮主要以 NH_4^+-N 的正电荷形式存在，从而与表面带正电荷的 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 聚集介质产生静电斥力，无法通过电荷中和去除。而对于其他形态的 N，效果略好，当投加量为 50 mg·L^{-1} 时，N 含量由原来的 35.71% 降至 15.89%。这可能是由于其他形态中有以负电荷形式存在的氮，从而与表面带正电荷的 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 聚集介质产生静电引力，增加了去除效果。

如图 2(b) 所示，污水中的磷以 PO_4^{3-}-P 为主，占比为 72.6%。投入 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 后，PO_4^{3-}-P 的含量下降。这可能是因为 PO_4^{3-}-P 以负电荷形式存在，与带正电荷的聚集介质产生静电引力，从而去除效果较好。当聚集介质投加量增加到 50 mg·L^{-1} 时，TP 所占的比重依然有 65.3%，这说明大部分 P 仍存留在生活污水内，说明后续脱氮除磷和磷资源的回收很有必要。除了 PO_4^{3-}-P 外，污水中其他形态的磷（颗粒态、胶体态）的含量也随着投加量的增加呈下降的趋势，这可能与前述 pCOD 和 cCOD 的去除有关。



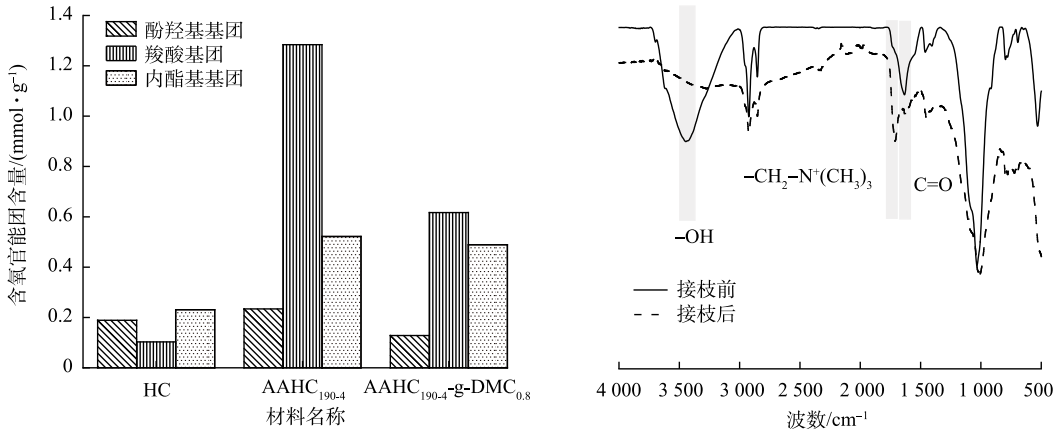
(a) NH_3-N和其他形态的N　　(b) PO_4^{3-}-P和其他形态的P

图 2　不同投加量下 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 对污水中 N、P 的去除效果

Fig. 2　Removal efficiency of nitrogen and phosphorus from wastewater by $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ at different dosages

3）聚集介质相关表征分析。为了验证水热炭通过接枝共聚是否制备成聚集介质，对聚集介质表面官能团以及带电特性进行表征分析，结果如图 3 所示。如图 3(a) 所示，水热炭通过接枝共聚制备成聚集介质后，酚羟基官能团含量由 0.247 mmol·g^{-1} 下降到 0.033 mmol·g^{-1}，羧基官能团含量由 1.284 mmol·g^{-1} 下降到 0.617 mmol·g^{-1}，这说明酚羟基官能团和羧基官能团同时参与了聚合反应。如图 3(b) 所示，$AAHC_{190\text{-}4}$ 和 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 在 3 437cm^{-1} 处存在因 OH 伸缩振动产生的吸附峰[12]，且 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 比 $AAHC_{190\text{-}4}$ 的峰值弱，这说明酚羟基的活性位点被 DMC 占据[11]。$AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 在 2 929 cm^{-1} 和 2 852 cm^{-1} 处出现的伸缩振动峰分别归属于甲基化合物以及亚甲基化合物[13]，而在 1 662 cm^{-1} 处接枝前后都出现了 C═O 的伸缩振动吸收峰[14]，但两者峰值差别不是很大，这可能是因为 DMC 结构中存在的 C═O 导致羧基的峰值变化不明显。此外，在 1 603 cm^{-1} 处，$AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 出现季铵基团中的-CH_2-$N^+(CH_3)_3$ 的伸缩振动峰，这说明阳离子单体被成功接枝到水热炭上[11]。

在城市污水混凝过程中，阴离子有机物的去除主要依赖介质表面电荷的中和作用。接枝前后材料表面



(a) Boehm滴定结果　　(b) FTIR结果

图 3　接枝反应前后官能团的变化

Fig. 3　Changes in functional groups before and after grafting reaction

Zeta 电位与 pH 之间的关系如图 4 所示。随着 pH 的增加，水热炭前驱体 $AAHC_{190\text{-}4}$ 表面的去质子化增强[15]，导致 Zeta 电位随着 pH 的上升而不断下降。pH<4.1 时，前驱体带正电；pH=4.1 出现了等电点，pH>4.1 时，带负电。$AAHC1_{90\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 的 Zeta 电位也随着 pH 的上升而不断下降，但因为接枝阳离子单体的缘故，Zeta 电位一直保持在等电点位以上。表明强阳离子季铵 (R-NH_{3+}) 基团已经成功接枝到水热炭的表面[16]，其改善了水热炭表面的带电特性，增强了聚集介质与目标污染物之间的静电力[17]，证明水热炭能够通过接枝共聚制备出具有混凝性能的聚集介质。

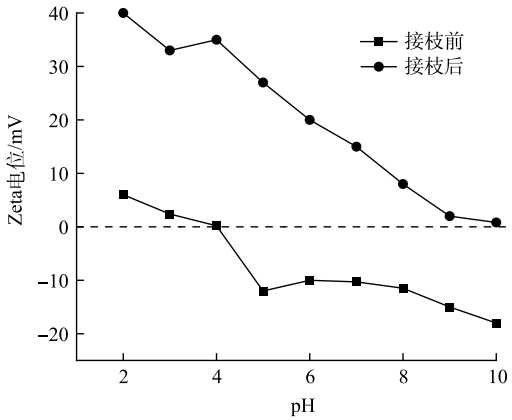


图 4　接枝前后水热炭 Zeta 电位与 pH 的关系

Fig. 4　Relationship between Zeta potential and pH of hydrochar before and after grafting

2.3　有机物的回收以及再水热

利用 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 进行有机物的回收，在 25 L 生活污水中投加 50 mg·L^{-1} $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$，获得 6.44 g 有机物，将回收的有机物在相同的水热条件（水热时间为 4 h、水热温度为 190 ℃）下制备成 $RAAHC_{190\text{-}4}$，并以此来制备新的聚集介质。通过接枝共聚将 $RAAHC_{190\text{-}4}$ 制备成聚集介质，选取之前接枝条件（接枝温度为 70 ℃，溶液 pH 为 3，接枝时间为 4 h）对 $RAAHC_{190\text{-}4}$ 进行接枝共聚，将制备成的聚集介质命名为 $RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$。接枝率、接枝效率以及电荷密度是评价混凝性能好坏的重要指标。从这 3 个指标对 $RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 和 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 两者混凝性能进行对比。如图 5 所示，对于 $RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$，3 个指标均有着一定程度的降低，这可能是因为再水热的 RAAHC 的一些官能团已经在 AAHC 进行接枝共聚时被占据，没有较多的官能团来进行第 2 轮接枝共聚。

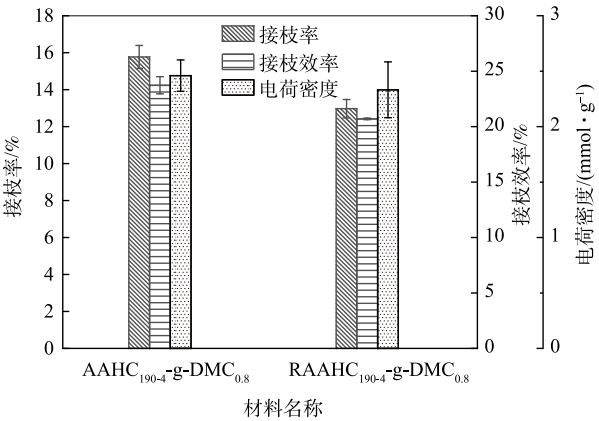
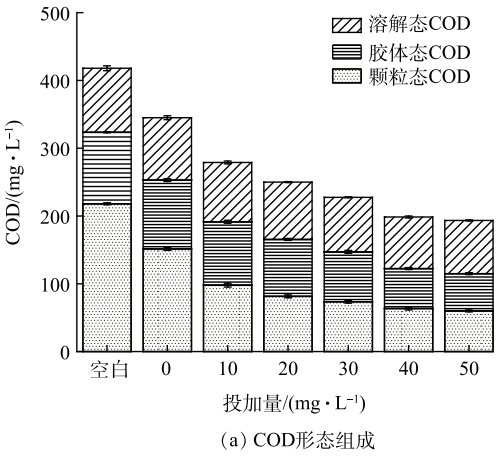


图 5　RAAHC 和 AAHC3 种评价指标的对比

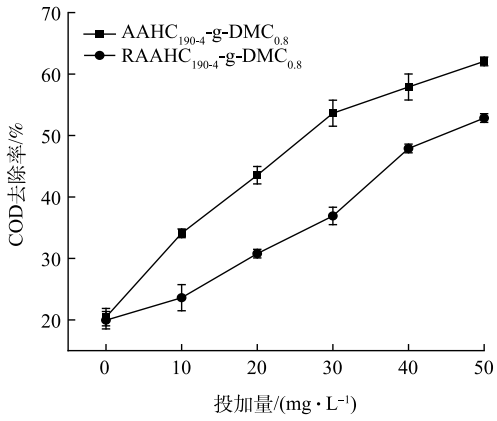
Fig. 5　Comparison of three evaluation metrics between RAAHC and AAHC

1）$RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 对污水 COD 的捕集效果以及去浊率。本研究考察了 $RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 投加量对城市污水的浊度去除率、COD 去除率以及 COD 组成形态的影响，并将其与 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 的混凝性能进行对比，结果如图 6 所示。如图 6(a) 所示，随着 $RAAHC_{170\text{-}2.5}$-g-$DMC_{0.8}$ 投加量的增加，pCOD 下降最明显，cCOD 下降幅度较小，sCOD 的去除效果最不明显。3 种形态的 COD 去除效果有明显差异的原因主要是 $RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC0_{.8}$ 是通过吸附架桥、电荷中和以及网捕卷扫作用去除大分子的悬浮物质以及少数胶体物质，对城市污水中的 sCOD 去除效果不佳。与 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 相比，$RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 对于 3 种形态的 COD 去除效果都略差。这是因为 $RAAHC_{190\text{-}4}$g-$DMC_{0.8}$ 的接枝率、接枝效率以及电荷密度均略差于 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$，而去除 COD 的主要依靠电荷中和作用，所以 $RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 对 COD 的去除效果较差。

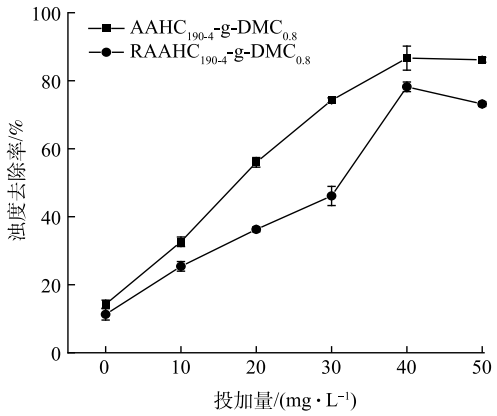
如图 6(b) 所示，$RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 的 COD 的去除率要差于 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$。$AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 在 50 mg·L^{-1} 的投加量下对 COD 去除率为 62.06%，没有达到平衡点，而，$RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 在投加量为 40 mg·L^{-1} 时，COD 去除率达到最高，为 52.84%。这说明 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 在经过 1 次循环再制备后的产物，$RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 在混凝性能方面有着一定的下降，这验证了之前混凝评价指标的结果。如图 6(c) 所示，，$RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 的去浊率要低于 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$，两者均在投加量为 40 mg·L^{-1} 时去浊率达到最大。但，$RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 比 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 的最大去浊率低约 10%。



(a) COD形态组成



(b) COD去除效果对比

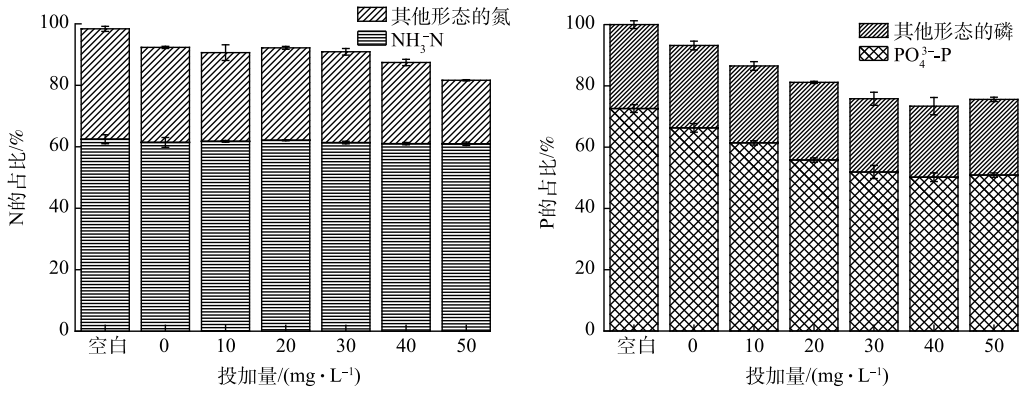


(c) 去浊率

图 6 $RAAHC_{190\text{-}4}$g-$DMC_{0.8}$ 与 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 的混凝性能对比

Fig. 6 Coagulation performance comparison between $RAAHC_{190\text{-}4}$g-$DMC_{0.8}$ and $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$

2）$RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 对污水中 N 和 P 的去除效果。将 0~50 mg·L^{-1} $RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 投入到城市生活污水中，N 和 P 的去除效果如图 7 所示。如图 7(a) 所示，随着 $RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 投加量的增加，以 NH_4^+-N 为主要形态的氨氮去除效果基本没有变化，其他形态的氮素有一定的去除效果，其他形态的氮素的占比由开始的 35.9% 下降到 20.6%。这可能是因为通过接枝阳离子单体 DMC 使得聚集介质表面的带电特性显正，与以 NH_4^+-N 为主的氨氮产生静电排斥作用从而阻碍其对氨氮的去除效果，而在其他形态的氮素中，则静电排斥作用较弱，使得其去除效果也相应得到提升。如图 7(b) 所示，$RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 的投入对城市生活污水中 P 的去除效果明显，PO_4^{3-}-P 和其他形态的 P 都有明显的降低趋势。PO_4^{3-}-P 随着投加量的增加从起初的 72.6% 下降到 50.9%。这是因为 PO_4^{3-}-P 的负电荷与 $RAAHC_{170\text{-}2.5}$-g-$DMC_{0.8}$ 所带的正电荷产生中和作用。



（a）NH_3-N和其他形态的N　　（b）PO_4^{3-}-P和其他形态的P

图 7　$RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 对城市生活污水中 N、P 去除效果

Fig. 7　Removal efficiency of nitrogen and phosphorus from municipal domestic wastewater by $RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$

从 TP 和 TN 的去除效果来看，$RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 对氮和磷的整体去除率分别是 18.4% 和 26.6%，低于 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 所对应的 23.6% 和 34.7%。混凝测试结果验证了聚合程度评价指标的测试结果：$RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 的混凝效果相较于 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 有所降低。

2.4　不同混凝剂的混凝性能对比

表 3 对 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 和其他研究中混凝剂的混凝效果进行了对比。与硫酸盐铁、Fe 基、Ca 基等金属混凝剂相比，本研究中 50 mg·L^{-1} $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 对 COD 去除效果基本等同于其他混凝剂在 3 000、9 380、4 780 mg·L^{-1} 投加量下的去除效果。但也可以发现有些混凝剂可以通过更低的投加量达到与本研究中近似的混凝剂效果，这也是在未来研究中值得优化改进之处。

表 3　不同混凝剂的混凝性能对比

Table 3　Comparison of coagulation performance among different coagulants

混凝剂	投加量/(mg·L^{-1})	目标污染物	COD去除率/%	浊度去除率/%	参考文献
鼠尾草天然混凝剂	40 000	垃圾渗滤液	39.76	62.40	[5]
硫酸亚铁-MFC	3 000	垃圾渗滤液	78.60	—	[18]
植物基混凝剂	3.94	养殖废水	54.63	85.17	[6]
Fe基回收混凝剂	9 380	垃圾填埋渗滤液	60.21	—	[19]
Tannin	1 000	城市污水	58.00	—	[20]
Ca/Mg/Al混凝剂	4 780	烟草废水	62.00	—	[21]
辣木籽和芦荟植物天然混凝剂	1 500	地表水	52.6	88.50	[22]
辣木生物混凝剂	6 000	油厂废水	57.6	83.00	[23]
$AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$	50	城市生活污水	62.06	89.67	本研究

3　结论

1）浊度的去除率随着聚集介质投加量的增加先升高后降低，在 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 投加量为 40 mg·L^{-1} 时，最大浊度去除率达到 89.67%；COD 的去除率随着聚集介质投加量的增加而升高，在投加量为 50 mg·L^{-1} 时，COD 去除率为 62.06%。$AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 对颗粒态以及胶体态 COD 去除效果较好，对溶解态 COD 几乎没有去除效果。聚集介质对 TN 和 TP 的去除率分别为 23.6% 和 34.7%。

2）利用 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$ 回收城市污水中的有机物，在 25 L 的污水中收集到有机物 6.44 g。RAAHC 对 COD、浊度、N 以及 P 的去除效果均略差于 $AAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$，这可能是因为其中的酸性官

能团减少导致聚合程度下降。

3）本研究制备的聚集介质主要依靠电荷中和以及吸附架桥作用来捕集大颗粒态 COD 和胶体态 COD。

参 考 文 献

[1] HE C, WANG K, FANG K, et al. Up-concentration processes of organics for municipal wastewater treatment: New trends in separation[J]. Science of the Total Environment, 2021, 787: 147690.

[2] ZAN F, IQBAL A, LU X, et al. “Food waste-wastewater-energy/resource” nexus: Integrating food waste management with wastewater treatment towards urban sustainability[J]. Water Research, 2022, 211: 118089.

[3] MANSOURI S S, UDUGAMA I A, CIGNITTI S, et al. Resource recovery from bio-based production processes: A future necessity?[J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2017, 18: 1-9.

[4] 沈玉梅, 宋和平, HARSHA R, 等. 化学强化一级处理法 (CEPT) 及其研究方向[J]. 环境污染与防治, 2000, 22(2): 26-27.

[5] TAWAKKOLY B, ALIZADEHDAKHEL A, DOROSTI F. Evaluation of COD and turbidity removal from compost leachate wastewater using Salvia hispanica as a natural coagulant[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 137: 323-331.

[6] AHMAD A, ABDULLAH S R S, HASAN H A, et al. Aquaculture wastewater treatment using plant-based coagulants: Evaluating removal efficiency through the coagulation-flocculation process[J]. Results in Chemistry, 2024, 7: 101390.

[7] GOKCE Y, AKTAS Z. Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol[J]. Applied Surface Science, 2014, 313: 352-259.

[8] 温萍, 刘圣勇, 王炯, 等. 乙酸锌改性稻壳生物炭电容及电吸附 Cu^{2+}性能[J]. 精细化工, 2023, 40(4): 902-910.

[9] 高晨, 鄢晓忠, 许龙泉. 富氧条件下温度对煤焦结构中官能团和孔隙结构变化影响的实验研究[J]. 煤炭技术, 2018, 37(7): 301-304.

[10] ØDEGAARD H. Optimised particle separation in the primary step of wastewater treatment[J]. Water Science and Technology, 1998, 37(10): 43-53.

[11] WANG Z, HUANG W, YANG G, et al. Preparation of cellulose-base amphoteric flocculant and its application in the treatment of wastewater[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 215: 179-188.

[12] LIU J L, QIAN W C, GUO J Z, et al. Selective removal of anionic and cationic dyes by magnetic $Fe^{3}O^{4-}$loaded amine-modified hydrochar[J]. Bioresource Technology, 2021, 320: 124374.

[13] ZHANG X, BHATTACHARYA T, WANG C, et al. Straw-derived biochar for the removal of antibiotics from water: Adsorption and degradation mechanisms, recent advancements and challenges[J]. Environmental Research, 2023, 237: 116998.

[14] JAYAKUMAR M, HAMDA A S, ABO L D, et al. Comprehensive review on lignocellulosic biomass derived biochar production, characterization, utilization and applications[J]. Chemosphere, 2023, 345: 140515.

[15] LIU L, SIM S F, LIN S, et al. Integrated structural and chemical analyses for HCl-supported hydrochar and their adsorption mechanisms for aqueous sulfachloropyridazine removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 417: 126009.

[16] WU Y, JIANG J, SUN Q, et al. Efficient removal of both positively and negatively charged colloidal contaminants using amphoteric starch-based flocculants synthesized by low-pressure UV initiation[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 282: 120120.

[17] SAKALI A, COELLO D, BRIGUI J, et al. Annual estimates of microplastics in municipal sludge treatment plants in southern Spain[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 49: 102956.

[18] KUMAR S S, KUMAR V, KUMAR R, et al. Ferrous sulfate as an in-situ anodic coagulant for enhanced bioelectricity generation and COD removal from landfill leachate[J]. Energy, 2019, 176: 570-581.

[19] PASHAKI S G A, KHOJASTEHPOUR M, EBRAHIMI-NIK M, et al. Evaluation of combined thermo-chemical processes for the treatment of landfill leachate using virgin and recovered $FeCl_3$ coagulants[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 347: 118973.

[20] HAMEED Y T, IDRIS A, HUSSAIN S A, et al. A tannin–based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater as a pretreatment for biofilm process[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 182: 198-205.

[21] PI K, XIA M, YANG X, et al. Optimization of COD decrease from tobacco wastewater by Ca/Mg/Al coagulant using RSM[J]. Journal of Water Process Engineering, 2015, 5: 166-171.

[22] KENEA D, DENEKEW T, BULTI R, et al. Investigation on surface water treatment using blended moringa oleifera seed and aloe vera plants as natural coagulants[J]. South African Journal of Chemical Engineering, 2023, 45: 294-304.

[23] KHATTABI RIFI S, SOUABI S, EL FELS L, et al. Moringa oleifera organic coagulant to eliminate pollution in olive oil mill wastewater[J]. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2023, 20: 100871.

（责任编辑：曲娜）

Preparation of carboxyl-rich carbon-based aggregating medium and its reuse for organic matter recovery

ZHA Yifan[1,2], LI Dapeng[1,2,*], SHAN Sujie[1,2]

1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China;
2. Institute of Environmental Biotechnology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China
*Corresponding author, E-mail: ustsldp@163.com

Abstract Using residual sludge from wastewater treatment plants as raw material, hydrochar rich in carboxyl groups was prepared through a one-step hydrothermal method. This hydrochar was then modified via a graft copolymerization process to produce an aggregating medium with coagulation properties, capable of capturing organic matter. The aggregating medium achieved removal rates of 62.06% for COD, 89.67% for turbidity, 23.6% for nitrogen (N), and 34.7% for phosphorus (P) in wastewater. Additionally, this study explored the reuse of the recovered organic matter to prepare a new aggregating medium. Under the same hydrothermal conditions, the recovered organics were converted into hydrochar and further processed into an aggregating medium ($RAAHC_{190\text{-}4}$-g-$DMC_{0.8}$) using identical grafting conditions. The results showed that this recycled aggregating medium still exhibited good organic matter capture performance, achieving a COD removal rate of 52.84%, slightly lower than that of the sludge-derived aggregating medium. This decrease may be attributed to the reduction in surface acidic functional groups, leading to a decline in polymerization degree indicators and thus affecting coagulation efficiency. Nevertheless, the findings demonstrate that organic matter recovered from domestic wastewater can be repurposed into an effective coagulating aggregating medium and reused in a cyclic manner.

Keywords carboxyl-rich; carbon-based aggregating medium; coagulation; organic matter recovery