



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201909087

中图分类号 X703

文献标识码 A

张崇森, 刘淑瑞, 郑婷婷, 等. 钢渣粒子电极的制备及其在三维电催化氧化除藻中的应用[J]. 环境工程学报, 2020, 14(5): 1146-1153.

ZHANG Chongmiao, LIU Shurui, ZHENG Tingting, et al. Preparation of steel slag particle electrodes and its application in three-dimensional electrocatalytic oxidation for algae removal[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(5): 1146-1153.

钢渣粒子电极的制备及其在三维电催化氧化除藻中的应用

张崇森*, 刘淑瑞, 郑婷婷, 杜伟伟, 朱聪聪

西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西省环境工程重点实验室, 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 西安 710055

第一作者: 张崇森(1978—), 男, 博士, 教授。研究方向: 水环境微生物风险控制。E-mail: cmzhang@xauat.edu.cn

*通信作者

摘要 为进一步提升电催化氧化除藻效果, 制备出钢渣粒子电极, 构建了三维电催化氧化系统并用以处理普通小球藻藻液, 进而对除藻机理进行了探索。利用钢渣、蒙脱石和锯末在高温煅烧条件下制备钢渣粒子电极, 通过制备条件的优化, 获得了具有良好除藻性能的钢渣粒子电极。考察普通小球藻经过三维电催化氧化后, 藻细胞密度、SOD、光合活性和叶绿素 a 的变化特征。结果表明: 钢渣、蒙脱石、锯末的配比为 60%:28%:12%, 在 800 °C 煅烧 60 min 制备出的钢渣粒子电极在三维电催化氧化系统 8 V、60 min 条件下, 对初始浓度为 $4 \times 10^9 \sim 6 \times 10^9 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$ 小球藻的去除率为 97.10%; 处理 1 m³ 藻液的耗电量为 3.78 kWh; 经过 10 min 三维电催化氧化处理的藻细胞, 其 SOD 活性会出现短暂升高, 藻细胞的光合活性减弱、叶绿素 a 浓度下降, 藻细胞的光合系统的抑制效应可维持较长时间。综合上述结果, 应用钢渣粒子的三维电催化氧化系统能够高效除藻, 并可长久抑制藻细胞的光合活性。

关键词 钢渣粒子电极; 三维电催化氧化; 除藻; 超氧化物歧化酶(SOD); 光合活性

水体中藻类的过度生长会严重影响水质和景观环境, 已成为我国重要的生态环境问题之一。目前, 主要采用投加异噻唑啉酮、硫酸铜等化学药剂来杀灭藻类, 或是使用混凝-沉淀法除藻^[1-2], 但这些方法在应用中存在化学物质残留、影响水质等问题。因此, 寻求新型的控藻抑藻方法迫在眉睫。

电催化氧化技术是一种绿色的、在水处理领域应用较多的高级氧化技术^[3-4]。它包括二维电氧化、三维电氧化、电芬顿技术等。传统的二维电极比表面积小、电流效率低, 尤其在水体电导率低时, 电极处理效果会大大降低。近年来, 在二维电催化氧化系统的基础上, 在阴阳电极之间加入粒子电极, 形成三维的电化学体系, 从而增加电极有效面积, 加强传质效果, 提高氧化效率^[5-6]。在三维电催化氧化技术中, 粒子电极的选择与制备是影响电催化氧化效率的关键因素^[7]。催化活性

收稿日期: 2019-09-16; 录用日期: 2020-02-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51578441); 陕西省重点研发计划项目(2020ZDLNY06-07)

较高的金属单质及金属氧化物具有粒子电极的天然优势。钢渣是钢铁产业产生的固体废弃物，主要由钙、铁、镁、铝、锰、硅、磷等元素的氧化物组成^[8]。钢渣里不仅有大量金属氧化物，而且具有比表面积较大^[9]、机械强度高等特点。现已有利用钢渣制备粒子电极在三维电化学氧化反应器中处理有机物的研究报道^[10-12]，如：可以在 2 h 内去除油田污水中 85% 的 TOC^[10]；在曝气条件下，60 min 内对罗丹明 B(RhB) 的降解率达到 82.40%^[11]；若使用载锰钢渣粒子电极，则可完全降解罗丹明 B^[12]。目前，使用钢渣制备粒子电极进行电催化氧化除藻的研究尚不充分，对于藻类在三维电催化氧化处理后的生理特性变化更是鲜有报道。

本研究利用钢渣粉、蒙脱石粉和锯末为原料，通过高温煅烧法制备粒子电极。采用构建出的三维电催化氧化系统进行除藻研究，通过优化粒子电极的制备条件，提高三维电催化氧化除藻性能，并对除藻机理进行了探索。

1 材料与方法

1.1 实验原料

钢渣购于河南济源钢铁集团有限公司；蒙脱石粉 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 购于巩义市元亨净水材料厂；锯末购于君子木业；无水硫酸钠 (Na_2SO_4)、碘 (I)、碘化钾 (KI)、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA- Na_2) 均为分析纯，购于天津市科密欧化学试剂有限公司；甲硫氨酸 ($\text{C}_3\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$) 为分析纯，购于上海麦克林生化科技有限公司；氯化硝基四氮唑蓝 ($\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{Cl}_2$) (分析纯) 和核黄素 ($\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_6$) (生物试剂, BR) 均购于上海蓝季生物科技发展有限公司；无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) 为分析纯，购于天津市天力化学试剂有限公司；BG11 培养基购于青岛高科技工业园海博生物技术公司；普通小球藻购自中国科学院水生生物研究所。

1.2 实验装置

本研究采用的电催化氧化反应器如图 1 所示。反应器呈方形 ($6\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 8\text{ cm}$)；以钉钛钛为阳极，以钛板为阴极，其尺寸均为 $50\text{ mm} \times 90\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ ，分别连接外置直流稳压电源。两极板间距为 4 cm，之间设有网盒，内置钢渣粒子电极，可构成三维电催化氧化系统。

1.3 实验方法

1) 钢渣粒子电极的制备和表征。将钢渣粉碎后过 200 目筛，用纯水洗去钢渣粉表面的尘土、泥沙和碱性物质，反复清洗至洗涤液的 pH 稳定在 8~9，放入烘箱中于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干。使用蒙脱石粉作为黏结剂，锯末粉作为扩孔剂，将钢渣粉、蒙脱石粉和锯末粉按一定质量比充分混匀，加入适量的蒸馏水搅拌成糊状，制作成直径约为 3~5 mm 的球状颗粒，在自然条件下，将钢渣陶粒干化 24 h^[13]。然后用马弗炉 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧，待其冷却后即获得钢渣粒子电极。

采用美国 FEI 公司 Quanta FEG250 型扫描电子显微镜对制备出的钢渣粒子电极的表面形貌及结构进行观察分析，分析时加速电压为 8 kV。使用牛津仪器有限公司的 INCA X-MAX50 型能谱分析仪对粒子电极的表面进行能谱扫描，测定分析电催化材料表面的元素组成及含量。采用北京金埃普科技有限公司生产的 V-sorb-2800p 比表面积及孔径测试仪对钢渣粒子电极在氮气氛围下进行测试，通过 BET 法计算钢渣粒子电极的比表面积值。

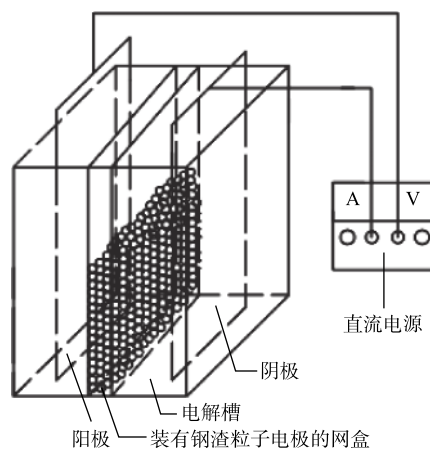


图 1 电催化氧化反应器示意图

Fig. 1 Diagram of electrocatalytic oxidation reactor

2) 电催化氧化除藻实验。使用购自中国科学院水生生物研究所的普通小球藻 (*Chlorella vulgaris*) 作为受试藻种, 用 BG11 培养基 (购自青岛高科技工业园海博生物技术有限公司) 培养小球藻, 培养温度为 25 °C, 光暗比为 12 h:12 h, 光照强度为 2 000~3 000 lx, 每天早晚各振荡一次。

取处于对数生长期的藻液 (藻细胞浓度约为 $4 \times 10^9 \sim 6 \times 10^9 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$) 进行实验, 所处室温为 $(22 \pm 2) \text{ } ^\circ\text{C}$ 。取 180 mL 藻液, 加入到电催化氧化反应器中, 加入 Na_2SO_4 作为支持电解质, 调节其最终浓度为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。设置电压为 8 V, 电催化氧化时间为 60 min, 期间每 10 min 取样测定上清液中的藻细胞密度, 连续测定至电催化氧化反应结束。

在反应器中, 电催化氧化处理藻液 10 min, 对照组为未经电催化氧化处理的等量藻液, 将对照组和实验组藻液分别移入锥形瓶中连续培养 8 d, 每 2 d 摇匀取样测定藻细胞密度、超氧化物歧化酶 (SOD)、光合活性以及叶绿素 a。

1.4 分析方法

取 0.1 mL 藻液加入到藻细胞计数板上, 在光学显微镜 (尼康 50i) 下观察藻细胞并计数, 求出藻液的藻细胞密度^[14]。

根据超氧化物歧化酶抑制氮蓝四唑 (NBT) 在光照培养箱的光照条件下的还原作用来确定酶活力的大小^[15]。SOD 活性按式 (1) 计算。

$$F_{\text{SOD活性}} = \frac{(A_0 - A_s)V}{0.5V_s A_c} \quad (1)$$

式中: $F_{\text{SOD活性}}$ 为 SOD 活性; A_0 为光下对照管反应液吸光度; A_s 为样品反应混合液吸光度; V 为藻液所提取的粗酶液体积; V_s 为测定时所取的粗酶液体积。

取一定量藻液, 在暗适应后, 使用调制叶绿素荧光仪 (MAXI Imaging PAM, 德国, WALZ) 测定光诱导荧光曲线。以 PS II 系统测定的光合量子产率 (Φ_0) 来表示藻类光合活性^[16]。叶绿素 a 的测定采用热乙醇法^[17]。

在实验过程中, 保持电压恒定, 通过一定时间内的电压及电流值来计算电催化所需能耗。电催化氧化过程中的单位体积能耗采用式 (2) 计算。

$$W = \frac{UIt}{V} \quad (2)$$

式中: W 为电催化氧化过程中的单位体积能耗, $\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$; U 为极板间电压, V; I 为通过极板的电流, A; t 为电解时间, h; V 为电解槽有效容积, mL。

2 结果与讨论

2.1 钢渣粒子电极的制备条件优化

1) 原料配比对粒子电极电催化氧化活性的影响。调节钢渣、蒙脱石和锯末的质量比, 黏结剂含量分别为 10%、15%、20%、25%、28%、30%, 经高温煅烧后制备出钢渣粒子电极, 发现当黏结剂含量小于 25% 时, 随黏结剂含量的升高, 粒子电极逐渐从松散、无定形态转变为坚硬状态; 含量大于 25% 时, 坚硬程度变化不大。钢渣是需要资源化利用的固体废弃物, 其中的金属氧化物在电催化氧化中还能发挥积极作用, 由此看出, 应该在控制黏结剂含量为 25% 以上的同时, 尽量提高钢渣在原料中的占比。但钢渣在原料中的占比过高则会导致煅烧产物不成形, 因此, 本研究将钢渣在原料中的质量占比定为 60%。原料中的蒙脱石发挥黏结剂的作用, 当蒙脱石的质量占比小于 25% 时, 制备出的产物松散、无定形, 显然无法用作粒子电极。

选用蒙脱石占比 25% 以上的 3 种原料配比方案制得的钢渣粒子电极, 通过电催化氧化除藻实验, 考察它们对小球藻细胞的去除率。原料中的锯末作为造孔剂, 很大程度上影响了钢渣粒子的

成孔率, 进而影响其电催化氧化除藻效果。由图2可以看出, 当锯末占比为10%时, 藻细胞去除率相对偏低。比较锯末占比15%和12% 2种方案的粒子电极, 发现后者更为坚硬, 更有利于反复使用。因此, 选择钢渣:蒙脱石:锯末=60%:28%:12%的原料配比方案来制备钢渣粒子电极。

通过图3可以看出, 钢渣粒子电极的表面凹凸不平, 孔隙结构丰富。BET测试结果表明, 钢渣粒子电极总表面积为 $(2.725 \pm 0.011) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2) 煅烧时间对粒子电极电催化氧化活性的影响。使用钢渣:蒙脱石:锯末=60%:28%:12%的原料配比方案, 在 800°C 下煅烧, 调节煅烧时间, 获得一系列钢渣粒子电极。对比它们对藻细胞的去除率可以发现, 煅烧时间为15~60 min, 随着煅烧时间的延长, 钢渣粒子电极的除藻率逐渐增加, 煅烧60 min制得的钢渣粒子电极电催化氧化除藻率最高, 达到96.81%; 而煅烧时间再增加, 除藻率则呈下降趋势(图4)。由于煅烧时间过长会破坏钢渣粒子电极内部已形成的多孔结构, 影响其催化活性, 故选取60 min为最佳煅烧时间。

2.2 二维和三维电催化氧化系统的除藻性能对比

将按照优化方法制备出的钢渣粒子电极6 g, 加入到电催化氧化反应器中, 构成三维电催化氧化系统。三维电催化氧化系统和不使用钢渣粒子电极的二维电催化氧化系统在同样条件下进行除藻实验, 并对比两者的除藻效果。由图5可知, 二维电催化氧化系统在运行60 min时的藻细胞去除率为71.51%; 而此时使用钢渣粒子电极的三维电催化氧化系统的除藻率为97.10%, 较二维电催化氧化体系除藻率提高25.59%。这主要是由于钢渣粒子电极含有大量的金属氧化物和盐类, 且具有较大的比表面积。将其放入阴阳电极板间, 可以减少整个体系中的短路电流, 从而提高了系统的电催化氧化效果。

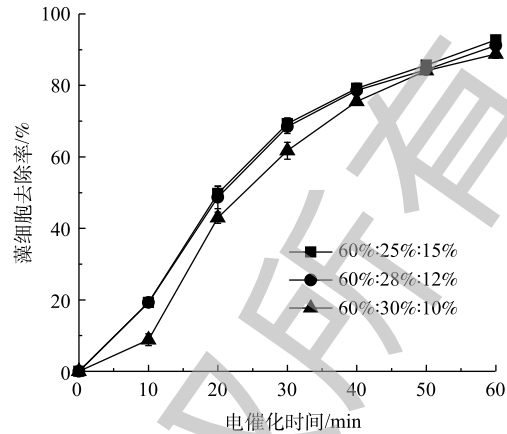
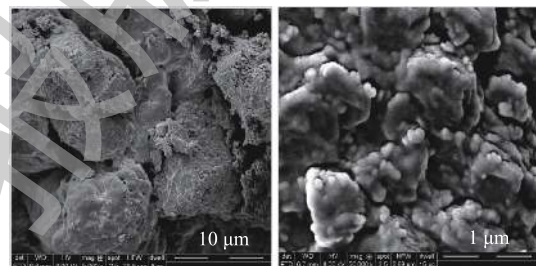


图2 不同原料配比制备的钢渣粒子电极电催化氧化除藻效果

Fig. 2 Algae removal effect of electrocatalytic oxidation system with steel slag particle electrodes prepared by raw materials with different proportions



(a) 放大5 000倍 (b) 放大50 000倍

图3 钢渣粒子电极表面的SEM图

Fig. 3 SEM images of steel slag particle electrode

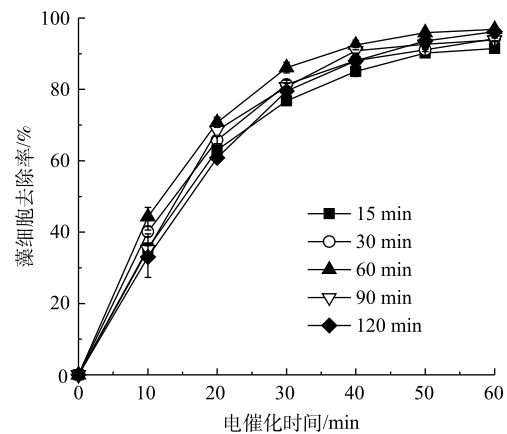


图4 不同煅烧时间制得的钢渣粒子电极电催化氧化除藻率

Fig. 4 Algae removal effect of electrocatalytic oxidation system with steel slag particle electrodes prepared at different calcination times

2.3 低强度电催化氧化对普通小球藻的抑制效应

小球藻在经过 10 min 电催化氧化处理后, 有 44.3% 的藻细胞被去除, 而 SOD 活性则从 $5.24 \text{ U}\cdot\text{cell}^{-1}$ 升高到 $12.83 \text{ U}\cdot\text{cell}^{-1}$ 。将经过电催化氧化处理的藻液继续培养, 在第 2 天, SOD 活性达到最高, 为 $13.69 \text{ U}\cdot\text{cell}^{-1}$; 但在随后几天里, SOD 活性逐渐下降, 直至恢复到与对照组水平相当 (图 6)。电催化氧化会使藻液内产生大量活性氧和自由基^[18-19], 致使藻细胞内的抗氧化防御系统在环境胁迫下被激活, 以抵抗外界条件的变化。这种应激反应并不会持续太久, 随着自由基的消失, 藻细胞的 SOD 活性逐渐恢复正常。在其他研究中也有类似的报道^[20-21]。因此, 短时间的电催化氧化处理对普通小球藻所产生的效应主要体现在: 大量藻细胞在电场作用下被即时杀灭^[22], 存活的藻类出现以 SOD 活性突增为代表的氧化应激反应现象, 但仍可生长繁殖, 在 2 d 后, 逐渐恢复正常。

普通小球藻经电催化氧化处理 10 min 后, 其光合活性有微小下降; 在后续的培养中, 光合活性持续增长, 但与同期的对照组相比, 光合活性始终较低, 而且差距还有逐渐加大的趋势 (图 7)。叶绿素 a 含量的变化也呈现与上述相似的特征 (图 8)。

据报道^[22-23], 电催化氧化产生的羟基自由基可氧化降解藻细胞中的叶绿素 a, 从而破坏藻细胞的光合作用系统。这些都是在电场强度较大、作用时间较长条件下产生的结果, 而本研究的结果则显示了较低电压的三维电催化氧化系统短时间作用后对普通小球藻产生的效应。由此可

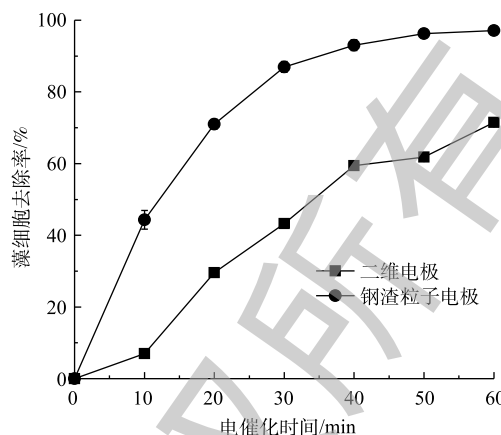


图 5 二维和三维系统电催化氧化除藻效果

Fig. 5 Algae removal effect of electrocatalytic oxidation in two- and three-dimensional systems

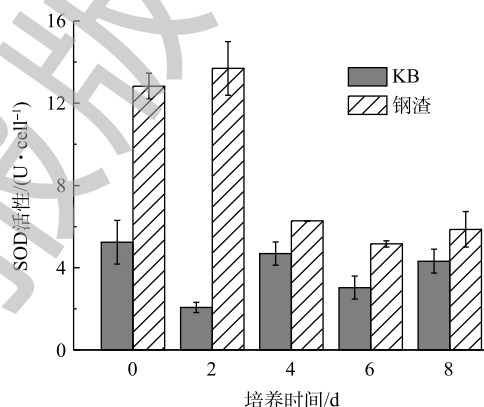


图 6 电催化氧化处理后藻液 SOD 活性的变化

Fig. 6 Changes of SOD activity of algae after electrocatalytic oxidation treatment

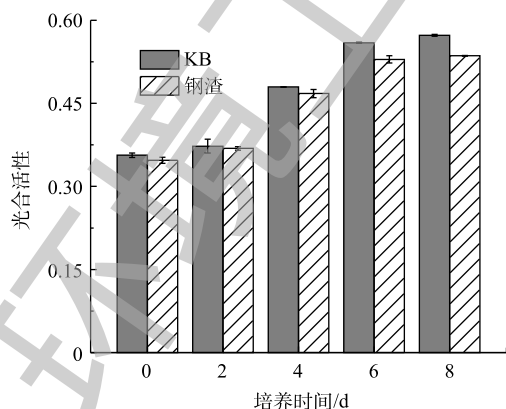


图 7 电催化氧化处理后藻液光合活性的变化

Fig. 7 Changes of photosynthetic activity of algae after electrocatalytic oxidation treatment

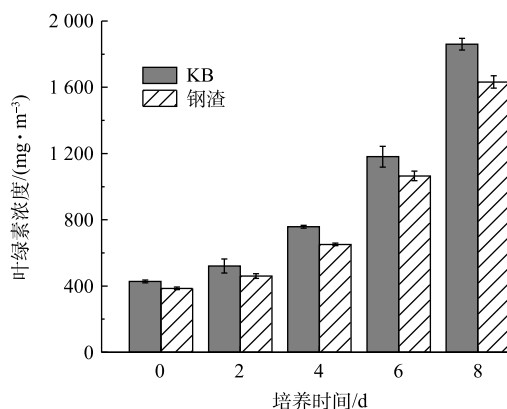


图 8 电催化氧化处理后藻液叶绿素 a 浓度的变化

Fig. 8 Changes of chlorophyll-a concentration of algae after electrocatalytic oxidation treatment

见, 低强度的三维电催化氧化, 不足以摧毁普通小球藻的光合系统, 但会造成一定程度的损伤, 而且所带来的光合活性减弱、叶绿素 a 合成量降低的抑制效应会维持较长时间。

2.4 除藻能耗分析

利用本工艺处理 180 mL 藻液, 当控制电压 8 V 时, 此时通过极板的平均电流为 0.17 A, 通电 30 min 即可达到 86.96% 的除藻率。按此计算, 处理 1 m³ 含藻水耗电量为 3.78 kWh, 按照电费 0.6 元·(kWh)⁻¹ 计算, 电耗成本为 2.27 元·m⁻³。而使用二维电催化需 60 min 方可达到 71.51% 的除藻率, 其电耗为 4.53 元·m⁻³。由此可知, 加入粒子电极后, 电催化系统可在短时间内获得良好的除藻效果, 从而降低了系统的能耗, 与近年来其他电化学除藻方法相比, 具有更好的经济性。向平等^[24] 研究发现, 电化学处理铜绿微囊藻 90 min 时, 可取得良好的除藻效果, 处理 1 m³ 含藻水需耗电 37.69 kWh。

2.5 钢渣粒子电极的金属元素分析

通过对钢渣粒子电极表面的元素组成及含量进行分析, 发现在电极表面分布着 Na⁺、Mg²⁺、Al³⁺、K⁺、Ca²⁺、Cr²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺ 等金属离子, 其中 Cr²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺ 含量分别为 0.65%、0.98%、9.13%。在电催化的过程中, 会有少量金属离子溶出。但由于在三维电催化系统中, 钢渣粒子电极的用量小, 而且可以循环多次使用, 故钢渣中金属离子的溶出对大体积地表水体中金属离子的终浓度影响并不大。当然, 从尽量减小二次污染风险的角度上说, 控制钢渣中金属离子的溶出仍是有待解决的问题。

2.6 除藻机理分析

为分析粒子电极除藻机理, 对比研究了三维电催化氧化系统在通电和不通电时的除藻效果, 结果如图 9 所示。在不通电时, 除藻率仅为 7.11%; 而通电后, 系统的除藻率则高达 97.10%。由于不通电时主要是通过吸附除藻, 可见吸附对除藻率的贡献很小。从理论上说, 通电时系统中会生成自由基等电生氧化剂, 这部分的内容笔者正在进行深入研究。笔者认为, 通电时直接氧化和电催化剂间接氧化会共同发挥作用, 使得三维电催化系统具有很高的除藻率。

为研究粒子电极除藻机理, 将三维电催化装置施加电压和不施加电压进行除藻, 除藻效果如图 9 所示, 不通电时, 藻类去除仅通过吸附去除, 其去除率为 7.11%; 而通电后系统的除藻率则为 97.10%。这表明粒子电极是通过电催化氧化和吸附共同作用达到除藻的目的。

3 结论

1) 以钢渣、蒙脱石、锯末为原料, 在 60%:28%:12% 配比条件下, 800 °C 煅烧 60 min, 可以制备出具有良好除藻性能的钢渣粒子电极, 可实现钢渣的资源化利用。

2) 应用钢渣粒子电极的三维电催化氧化系统对初始浓度为 4×10⁹~6×10⁹ cells·L⁻¹ 普通小球藻处理 60 min 时的除藻率高达 97.10%, 较二维电催化氧化体系有明显提高。

3) 低强度的三维电催化氧化可即时去除 44.35% 的藻细胞, 而存活的藻细胞仍可生长繁殖, 其

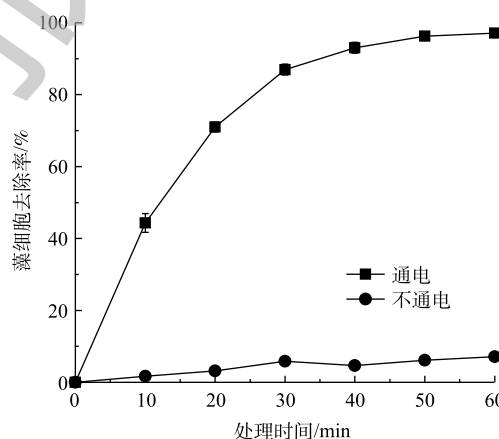


图 9 电催化氧化系统通电和不通电时除藻效果
Fig. 9 Algal removal efficiency of electrocatalytic oxidation system with and without electrification

SOD 活性出现短暂升高；低强度的三维电催化氧化使藻细胞的光合活性减弱、叶绿素 a 浓度下降，对藻细胞的光合系统的抑制效应可维持较长时间。

4) 使用钢渣粒子电极的三维电催化氧化系统在除藻过程中会有少量的金属离子溶出，可通过粒子电极的改性来控制金属离子的溶出，以降低其对水体造成的影响。

参 考 文 献

- [1] SHEN Q, ZHU J, CHENG L, et al. Enhanced algae removal by drinking water treatment of chlorination coupled with coagulation[J]. *Desalination*, 2011, 271(1/2/3): 236-240.
- [2] 周庆, 韩士群, 严少华. 聚合氯化铝与黏土的改性对富营养水体磷和蓝藻的同步去除[J]. *环境化学*, 2015, 34(11): 2059-2066.
- [3] JIANG B, ZHENG J T, QIU S, et al. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 348-368.
- [4] 张瑞, 赵霞, 李庆维, 等. 电化学水处理技术的研究及应用进展[J]. *水处理技术*, 2019, 45(4): 11-16.
- [5] 刘伟军, 段平洲, 胡翔, 等. 活性炭纤维三维电极电催化降解水中间甲酚: 效能及影响因素研究[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(1): 164-169.
- [6] 程勇, 孟庆函, 曹兵. 负载Ni炭气凝胶粒子电极电催化氧化处理甲基橙废水的研究[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(5): 1086-1090.
- [7] 解迪, 李雪, 李飞贞, 等. 负载CoO催化粒子电极的制备及其对腐殖酸的降解[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(8): 4497-4505.
- [8] 胡绍洋, 戴晓天, 那贤昭. 钢渣的处理工艺及综合利用[J]. *铸造技术*, 2019, 40(2): 220-224.
- [9] 刘晓, 李学莲, 曹国凭. 钢渣陶粒对废水中磷的吸附特性[J]. *工业水处理*, 2014, 34(1): 18-21.
- [10] WANG Z Y, QI J Y, FENG Y, et al. Preparation of magnetic steel-slag particle electrode and its performance in a novel electrochemical reactor for oilfield wastewater advanced treatment[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 58: 18-23.
- [11] WANG Z Y, QI J Y, FENG Y, et al. Fabrication and electrocatalytic performance of a novel particle electrode[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 46: 165-168.
- [12] WANG Z Y, QI J Y, FENG Y, et al. Preparation of catalytic particle electrodes from steel slag and its performance in a three-dimensional electrochemical oxidation system[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(5): 3672-3677.
- [13] 刘晓, 翟梅, 曹国凭, 等. 钢渣滤料的制备及其吸附除磷性能[J]. *河北联合大学学报(自然科学版)*, 2014, 36(1): 13-17.
- [14] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [15] 洪旭鹭, 陈敏东, 周军英, 等. 毒死蜱对铜绿微囊藻的毒性效应研究[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(10): 36-40.
- [16] 盛海燕, 虞左明, 刘明亮, 等. 千岛湖冬季浮游植物光合活性[J]. *生态学杂志*, 2014, 33(2): 365-372.
- [17] 陈宇炜, 陈开宁, 胡耀辉. 浮游植物叶绿素a测定的“热乙醇法”及其测定误差的探讨[J]. *湖泊科学*, 2006, 18(5): 550-552.
- [18] FENG C, SUGIURA N, SHIMADA S, et al. Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 103(1/2): 65-78.
- [19] JEONG J, KIM J Y, YOON J. The role of reactive oxygen species in the electrochemical inactivation of microorganisms[J].

Environmental Science & Technology, 2006, 40(19): 611-722.

- [20] 张婉琳. 液电效应灭活铜绿微囊藻的研究[D]. 南京: 东南大学, 2018.
- [21] 刘琪. 电催化氧化法去除铜绿微囊藻的效能和机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2017.
- [22] 孙健. 羟基自由基对典型赤潮藻的杀灭实验研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2013.
- [23] 薛晓红, 张芝涛, 白敏冬, 等. 船舶压载水中海洋微生物的羟基自由基致死特性研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(3): 749-753.
- [24] 向平, 张亚晴, 张若汉, 等. 掺硼金刚石薄膜电极对高浓度含藻水的灭活研究[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(8): 50-55.
- (本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

Preparation of steel slag particle electrodes and its application in three-dimensional electrocatalytic oxidation for algae removal

ZHANG Chongmiao*, LIU Shurui, ZHENG Tingting, DU Weiwei, ZHU Congcong

Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology, Ministry of Education; Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering; School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

*Corresponding author, E-mail: cmzhang@xauat.edu.cn

Abstract In order to further improve the algae removal effect of electrocatalytic oxidation, steel slag particle electrode was prepared, and a three-dimensional electrocatalytic oxidation system was constructed to treat *Chlorella vulgaris*, furthermore, the algae removal mechanism was studied. Steel slag particle electrode was prepared by calcining steel slag, montmorillonite and sawdust at high temperature, and the electrode with good algal removal performance was obtained by optimizing the preparation conditions. The variations of cell density, SOD, photosynthetic activity and chlorophyll a of *Chlorella vulgaris* after three-dimensional electrocatalytic oxidation were studied. The results showed that the removal rate was 97.1% for *Chlorella vulgaris* with initial concentration of $4 \times 10^9 \sim 6 \times 10^9$ cells·L⁻¹ under the conditions of 8 V and 60 min by the three-dimensional electrocatalytic oxidation system using the particle electrode which was prepared with steel slag, montmorillonite and sawdust mass ratio of 60%:28%:12% at calcining temperature of 800 °C and 60 min. The power consumption was 3.78 kWh per 1 m³ of algae suspension. After 10 min three-dimensional electrocatalytic oxidation treatment of algal cells, their SOD activity temporarily increased, the photosynthetic activity and chlorophyll-a concentration decreased, and the inhibitory effect of photosynthetic system of algal cells could be maintained for a long time. Based on above results, the three-dimensional electrocatalytic oxidation system with steel slag particles can efficiently remove algae and inhibit the photosynthetic activity of algal cells for a long time.

Keywords steel slag particle electrode; three-dimensional electrocatalytic oxidation; algae removal; superoxide dismutase (SOD); photosynthetic activity