2017,36(4):777-782

张志旭,罗 琳, 许振成. 磁性污泥炭在四环素降解中的应用研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(4):777-782. ZHANG Zhi-xu, LUO Lin, XU Zhen-cheng. Application research of degradation of tetracycline on sewage sludge derived magnetic carbon[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(4): 777-782.

磁性污泥炭在四环素降解中的应用研究

张志旭 1,2,3, 罗 琳 1*, 许振成 1,4*

(1.湖南农业大学资源环境学院,长沙 410128;2.湖南植物功能成分利用协同创新中心,长沙 410128;3.国家中医药管理局亚健康干预技术实验室,长沙 410128;4.环保部华南环境科学研究所,广州 510655)

摘 要:随着污泥数量和处理量的增加,人们的关注度越来越高,特别是对于环境友好和高附加值的再利用需求尤为突出。为此,以 磁性多孔污泥炭(MPC)作为新型催化剂,对过硫酸盐存在下四环素的催化氧化过程进行了研究。结果表明,MPC 在活化过硫酸盐和 产生活性氧自由基(SOi·和·OH)方面具有强大的催化活性,在初始 pH 为 10 时,降解 270 min 后,四环素和总有机碳的清除率达到 89%和 70.5%。不同起始 pH 下的降解动力学实验表明,四环素降解过程是 pH 依赖型的,碱性环境条件有利于降解的发生。 关键词:污泥;过硫酸盐;四环素;污泥炭

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)04-0777-06 doi:10.11654/jaes.2016-1450

Application research of degradation of tetracycline on sewage sludge derived magnetic carbon

ZHANG Zhi-xu^{1,2,3}, LUO Lin^{1*}, XU Zhen-cheng^{1,4*}

(1.College of Resources & Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2.Hunan Co-Innovation Center for Utilization of Botanical Functional Ingredients, Changsha 410128, China; 3.State Key Laboratory of Sub-health Intervention Technology, Changsha 410128, China; 4.South China Institute of Environmental Sciences. MEP, Guangzhou 510655, China)

Abstract: With the increasing concern of the rapid production and disposal of sewage sludge, the need to develop more environmentalfriendly and high value-added benign re-use of sewage is of particular importance. In this study, sewage sludge derived magnetic carbon was fabricated and used as a novel catalyst for catalytic oxidation of Tetracycline(TC) in the presence of persulfate(PS). The results showed that magnetic porous carbon(MPC) exhibited superior catalytic activity to activate persulfate and generate more powerful reactive oxygen species(ROS), such as sulfate radicals and hydroxyl radical. 89% and 70.5% of TC and TOC removal efficiency can be achieved after 270 min's degradation when initial pH was 10.0. The results obtained by degradation kinetics of TC in different initial pH indicated that the degradation was pH-dependent and easily happened in alkaline environement.

Keywords: sewage sludge; persulfate; tetracycline; sewage sludge carbon

污泥是污水处理厂污水处理过程中的二次产物, 城市污水厂每天都会产生大量的污泥,其产量为污水 处理量的 0.3%~0.5%。按目前运营的污水处理厂日产 生湿污泥量计算,预计到 2015 年底,我国每天产生湿 污泥至少达到 1.75×10⁵ t,即年产生湿污泥量近 6.39× 10⁸ t。传统的处理方式包括焚化、填埋和农田利用,由 于越来越严格的法规规定,这些简单的方式不再适 用。最新的研究表明,利用污泥炭做为催化剂的氧化 过程可以加速污染物的降解^[1-2]。

污泥炭可以在潮湿空气中作为催化氧化、过氧化

收稿日期:2016-11-17

作者简介:张志旭(1972—),男,湖南长沙人,博士研究生,主要从事环境污染与健康研究。E-mail:zhang_zhixu@hunau.edu.en

^{*}通信作者:罗琳 E-mail:653306466@qq.com;许振成 E-mail:xuzhencheng@scies.org

基金项目:环境保护部公益性科研专项:畜禽养殖污染负荷模拟估算技术与实证研究(201509038)

Project supported: The Special Scientific Research Fund of MEP Public Welfare Profession of China: Simulative calculation technology & demonstration research on the livestock pollution(201509038)

物氧化、光氧化和臭氧氧化中的稳定催化剂。这些氧化过程富含碳质和 Fe、Si、Al 等无机元素。谷麟等¹³以污泥为基础构建了多孔磁性污泥炭(MPC),发现其具有催化 H₂O₂ 的优异性能。在有机污染物的矿质化和有机污染物的氧化中,SO₄·自由基比氢氧自由基·OH 具有更强的选择性和高效的催化性能,而污泥炭能否通过过硫化作用产生 SO₄·自由基而起到催化作用并不确定。

本文以制备的 MPC 作为催化剂,对通过激活过 氧化物降解四环素进行了应用研究和机制探讨,鉴 于四环素在抗生素污染中具有广泛的代表性^[4], 研究结果对抗生素污染的治理应用具有一定指导 意义。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

脱水污泥取自上海明翰市政污水处理厂的二级 污水处理池。试剂 Fe_3O_4 -MNPs、HNO₃、KOH 和 30% (*W/W*)H₂O₂购自上海试剂公司,四环素购自中国药 品生物制品检定所,Na₂SO₄购自默克公司,二甲基吡 啶 N-氧化物(Dimethyl Pyridine N-oxide,DMPO)购自 阿拉丁试剂公司。试剂均为分析纯。合成的污水含 1.0 mmol·L⁻¹四环素,溶于高纯水后用 0.4 mol·L⁻¹的 NaOH 或 0.2 mol·L⁻¹的 H₂SO₄溶液调节 pH。高纯水 采用 Millipore 系统制得,电阻率 18.2 MΩ·cm。

1.2 污泥炭材料的制备

按照文献[5]所述,采用微波炉消化和裂解的方法 从废水污泥中制备磁性多孔炭材料(MPC)。采用1 mol·L⁻¹ HCl和1 mol·L⁻¹ HF冲洗 MPC,再用1 mol·L⁻¹ 的 KCl 溶液在 pH=7 下平衡 24 h,得到不含无机碳的 材料(HSC),然后将 HSC 置于纤维树脂透析管,用大 量去离子水进行平衡直到电导率低于或达到 30 µS· cm⁻¹,将悬浊液透析离心后取固体分离物冻干装入塑 料瓶备用。作为对照,常规污泥炭(SC)系 600 ℃对污 泥进行处理获得,处理时间 2 h,每分钟升温 3 ℃,高 纯 N₂(99.9 wt%)流速为 300 mL·min^{-1[6-7]}。

1.3 降解实验

采用 250 mL 棕色反应器,反应温度(35.0±0.5) ℃,起始 pH 为(7.0±0.1),降解过程中溶液 pH 没有控 制。向反应器里加入 1.0 mmol·L⁻¹ 四环素溶液 50 mL, 采用水浴振荡器预热 20 min 至恒定温度,导入经 0.1 mmol·L⁻¹ 四环素平衡处理的催化剂,最后加入一定量 的过硫酸盐(PS)开始降解反应,达到预定时间后取出 样品,过 0.22 μm 滤膜后进行分析^[8]。

1.4 分析方法

矿化过程采用 TOC 分析仪(岛津, TOC-500)进 行测定。四环素采用 HPLC 法测定。表面酸性官能团 采用 Boehm 滴定法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 污泥炭催化剂表征

MPC、SC、HSC 的主要化学组成见表 1。MPC、SC 中 Si、Al、Fe 含量较高,可能因为脱水污泥中无机物 含量较高。酸洗后 HSC 的无机元素含量特别是 Fe 含量下降较多,表现出 C 含量较高(68%)的特性。

MPC、SC、HSC 三种催化剂晶体结构经加强型 X 射线衍射法(XRD)测定,结果如图 1。反射峰的位置 和相关强度显示,MPC 材料中含有大量的磁铁矿和 金属铁矿石,而HSC则只在 2*θ*=26.2°位置出现大量 的石墨矿石反射。BET 法测定的比表面积显示出 MPC 的多孔性质,MPC 和 SC 的比表面积分别为 (378±12) m²·g⁻¹和(56±4) m²·g⁻¹,远远低于HSC 的 (450±17) m²·g⁻¹,表明 MPC 的多孔性显著高于 SC,极 有可能是矿化之前的酸解对于原始污泥矿化的影响 所致。室温下测定的催化剂磁力曲线表明,MPC 和 SC 的饱和磁化值分别为 17.5、1.2 emu·g⁻¹。对于 MPC 而 言,这样的磁化值可以使其在废水处理厂的实际固液 分离中采用磁选分离的工艺方法⁽⁹⁻¹⁰⁾。

采取 XPS 光谱法鉴别铁在 SC 和 MPC 中的不同 结构,结果如图 2 所示。SC 的主要峰出现在 712.9、

表 1	催化剂的比表面积和化学组成	

Table 1 BET surface and chemical composition of as-prepared catalyst									
样品	$S_{\rm BET}/{ m m}^2 \cdot { m g}^{-1}$	$V_{ m Micro}/ m mL^{ullet} m g^{-1}$	$V_{\text{Meso}}/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	C ^a (<i>wt.</i> %)	$O^{a}(wt.\%)$	$\mathrm{Si}^{\mathrm{b}}(wt.\%)$	$\mathrm{Al^{b}}(wt.\%)$	$\mathrm{Fe}^{\mathrm{b}}(wt.\%)$	$\mathrm{pH}_{\mathrm{pzc}}$
MPC	378	0.078	0.410	30.3	15.3	15.9	10.5	16.7	8.6
SC	56	_	0.051	34.1	18.7	16.5	9.7	19.6	5.4
HSC	450	0.107	0.615	68	4.3	0.40	0.2	0.7	6.2
Fe ₃ O ₄ -MNPs	67	0.004	0.196	—	—	—	—	—	7.3

注:a指EAI测定;b指XRF测定。

农业环境科学学报 第36卷第4期



Figure 1 XRD patterns of the as-prepared samples

725.4 eV,与 α-Fe₂O₃中的 Fe³⁺对应,表明存在常见铁 氧化物;反卷积峰出现在 710.3、724.3 eV,对应于 MPC 中 Fe₃O₄ 的 Fe³⁺和 Fe²⁺,表明酸化处理增加了 Fe₃O₄ 含量。

MPC 表面的化学基团在铁的氧化过程中起到了 重要作用,滴定法定量分析氧化酸表面基团的结果如 图 3 所示。在 MPC 和 HSC 上出现的酸性官能团多于 SC;酸化处理的 MPC 样本产生的羧基化基团最多, HSC 上则产生大量的羧基基团。这两种基团的产生在 PS 的降解过程中有利于四环素的吸附。与 SC 相比, 羧基化基团(MPC 和 HSC 分别为 1.90、2.25 mmol·g⁻¹) 和内酯酸化基团(MPC 和 HSC 分别为 1.90、2.25 mmol·g⁻¹) 和内酯酸化基团(MPC 和 HSC 分别为 1.47、1.32 mmol·g⁻¹)的产生导致 MPC 和 HSC 的 pHpzc 值有一 定的上升(从 6.2±0.3 到 8.6±0.5),这两种基团均有高 pKa 值(分别为羧基 16~20,内酯酸基 8.2)。



图 3 MPC、HSC、SC 的酸化基团浓度(滴定法) Figure 3 Concentration of acidic groups on MPC,HSC and SC by Boehm titration

2.2 催化效率

图 4 显示 TC 和 TOC 在不同体系下随时间的变化。TC 降解动力学采用 ln(*C*₁/*C*₀)对时间的变化作图分析,四环素在不同 PS 活化条件下的降解符合一级动力学方程:



催化剂负载:1g·L⁻¹;起始 pH=7.0;C_{PS}=20 mmol·L⁻¹ Catalyst load:1g·L⁻¹;Initial pH=7.0; C_{PS}=20 mmol·L⁻¹ 图 4 四环素在不同反应体系下的降解动力学

Figure 4 Degradation kinetics of TC in different reaction systems



图 2 SC 和 MPC 的 X 射线光电子能谱分析 Figure 2 Deconvolution of XPS for SC and MPC 780

1

$$n(C_t/C_0) = -kt$$

式中: C_1/C_0 是四环素浓度的比值;t是降解时间,min; k是反应常数,min⁻¹。

(1)

数据结果采用平均值,结果表明仅添加 PS 反应 180 min 没有观测到四环素的显著减少,而加入 SC、 HSC 和 Fe₃O₄ MNPs 作为 PS 活化剂后分别可以清除 7.1%、11.4%和 21.2%的四环素,反应常数分别为 0.38×10-3、0.68×10-3 min-1 和1.31×10-3 min-1。这与最近 关于颗粒活性炭和 Fe₃O₄ 可以活化 PS 的研究结果一 致[11-12]。SC的催化效率低可能是因为 α-Fe₂O₃ 在碱性 条件下不能活化 PS 和比表面积低导致的[13]。使用 MPC 时, TOC 清除率显著增加, 达到 70.5%, 远远高 于SC、HSC 和 Fe₃O₄,表明 MPC 可以促进 TOC 的清除 (图 5)。为了优化反应,对催化剂负载条件、起始 pH 进行了评价,结果如图 6 和图 7 所示。随着 MPC 浓度 的增加,四环素的清除率显著增加,当 MPC 浓度达 1.5 g·L⁻¹时,清除率达到最大值 93.5%。这与 Feng 等^[12]在 PS体系中增加Fe₃O₄多层炭可以增加清除效率的研 究结论一致。

图 7 表明四环素的降解是显著的 pH 依赖型,起始 pH 越高,清除效率越高,与 Fenton 反应中使用 MPC 的情况有很大的不同。但在使用 CuO-Fe₃O₄活化 PS 进行酚类氧化时,pH>10 的酚类清除效率最高,与本研究结果一致^[11]。一方面,pH>7 时,通过反应式(2)转换的 HO·是主要的自由基,氧化还原位能(2.8 eV)高于 SO₄·(2.6 eV)^[12];另一方面,四环素在 pH>10(pKa=9.5)时形成氧化离子可以活化 PS^[4],因此碱性条件有利于四环素的降解。

 $SO_4^- \cdot + HO^- \rightarrow HO \cdot + SO_4^{2-}$ (2)

2.3 催化机理

为进一步研究 MPC 对 PS 的增强作用, ROS 自由











基(·OH 或者 SO₄·)的产生与否是关键影响因素,因此设计了自由基湮灭实验。研究采用了 TBA 和 EtOH 两种分子探针,分别在 pH 5 和 pH 10 的反应溶液中加入以捕获氧化基团。两种探针在清除·OH 和 SO₄·时表现出不同活性,TBA 的反应速率常数为(4.0~9.1)×10⁵ mol⁻¹·s⁻¹和(3.8~7.6)×10⁸ mol⁻¹·s⁻¹,EtOH 的反应速率常数为(1.6~7.7)×10⁷ mol⁻¹·s⁻¹和(1.2~2.8)×10⁹ mol⁻¹·s⁻¹。因此,EtOH 可以用来清除两种自由基而TBA 主要用来清除羟基自由基^[14]。如图 8,加入 100 mmol·L⁻¹ TBA 和 EtOH,在起始 pH 为 10 时四环素的降解率分别为 89%和32%,起始 pH 为 7 时四环素的降解率分别为 49%和37%,表明 pH=7 时产生的主要自由基为·OH 和 SO₄·, 而 pH=10 时产生的主要自由基为·OH,使用 TBA 后降解率下降作用显著。

从上面结果也可以看出,反应表面的特性有助于 增强 MPC 的降解效率。微波辅助的污泥炭酸化可以 形成=O 和-COOH,它们是 MPC 产生酸化基团的主

2017年4月 张志旭,等:磁性污泥炭在四环素降解中的应用研究

要来源。文献报道羧基化基团与羟基化基团容易反应 生成酯类^[16],因此四环素在 MPC 表面易于与羧基反 应生成酯(图 9)。由于 SiO₂ 是 MPC 中的重要组成成 分,S₂O²%可以通过氢键结合氧元素形成的硅氧烷桥吸 附在 SiO₂ 上,进一步增加 S₂O²%在 MPC 表面的浓度, 从而增加 Fe(II)引起的目标污染物氧化^[17]。



```
Catalyst load: 1 g \cdot L^{-1}; C<sub>PS</sub>=20 mmol \cdot L^{-1}
```

图 8 四环素在 MPC/PS 催化体系中的降解动力学

Figure 8 Degradation kinetics of TC in MPC/PS combined catalytic systems



图 9 MPC/PS 体系下 TC 降解的氧化机制预测图

Figure 9 Schematic diagram of the proposed oxidation mechanism of TC degradation in MPC/PS system

3 结论

(1)MPC、SC、HSC都可以作为催化剂加速四环 素的降解,但由于结构不同表现出不同的催化特性。

(2)MPC 可以通过 PS 的活化用于四环素的降 解,与 HSC、Fe₃O₄-MNPs 和 SC 相比,在 PS 存在下, MPC 具有优异的催化性能,可能由于 MPC 表面具有 较多的酸性基团。

(3)四环素在 MPC/PS 体系催化下的降解效率与 起始 pH 有关, PS 的催化反应加强是因为在 MPC 上 形成了酸化的表面基团,从而导致了·OH 和 SO4·的

形成。

参考文献:

- Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review[J]. *Chemosphere*, 2014, 99:19–33.
- [2]姜 蔚, 闫 波, 李 芬, 等. 污泥质活性炭吸附剂的制备和吸附性 能研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(8):1562–1566.
 JIANG Wei, YAN Bo, LI Fen, et al. Progress in preparation and deodorization performance of sewage sludge adsorbent[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(8):1562–1566.
- [3] 谷 麟,周 品,袁海平,等.不同活化剂制备秸秆-污泥复配活性炭的机理及性能[J]. 净水技术, 2013, 32(2):61-66.

GU Lin, ZHOU Pin, YUAN Hai-ping, et al. Mechanism and performance of preparation of compositional straw-sludge based activated carbon with different chemical activators[J]. *Water Purification Technology*, 2013, 32(2):61-66.

- [4] Ahmad M, Teel A L, Watts R J. Mechanism of persulfate activation by phenols[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(11), 5864– 5871.
- [5] Gu L, Zhu N W, Zhou P. Preparation of sludge derived magnetic porous carbon and their application in Fenton-like degradation of 1-diazo-2naphthol-4-sulfonic acid[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118:638– 642.
- [6] Hadi P, Xu M, Ning C, et al. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260: 895–906.
- [7] Hou B L, Han H J, Zhuang H F, et al. A novel integration of three-dimensional electro-Fenton and biological activated carbon and its application in the advanced treatment of biologically pretreated Lurgi coal gasification waste water[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 196:721-725.
- [8] Gu L, Zhu N W, Guo H Q, et al. Adsorption and Fenton-like degradation of naphthalene dye intermediate on sewage sludge derived porous carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 246/247:145–153.
- [9] Wen G, Pan Z H, Ma J, et al. Reuse of sewage sludge as a catalyst in ozonation-efficiency for the removal of oxalic acid and the control of bromate formation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 239/240: 381-388.
- [10] Wurz A, Kuchta K, Onay T T. Review on municipal sewage sludge management in Turkey and Europe[J]. International Journal of Global Warming, 2011, 3(1/2):116–128.
- [11] Lei Y, Chen C S, Tu Y J, et al. Heterogeneous degradation of organic pollutants by persulfate activated by CuO-Fe₃O₄: Mechanism, stability, effects of pH and bicarbonate ions[J]. *Environmental Science & Tech*nology, 2015, 49(11):6838-6845.
- [12] Feng M B, Qu R J, Zhang X L, et al. Degradation of flumequine in aqueous solution by persulfate activated with common methods and polyhydroquinone – coated magnetite/multi – walled carbon nanotubes catalysts[J]. Water Research, 2015, 85:1–10.
- [13] Marques R, Stüber F, Smith K, et al. Sewage sludge based catalysts for catalytic wet air oxidation of phenol: Preparation, characterisation and

782

农业环境科学学报 第36卷第4期

catalytic performance[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 101(3): 306-316.

- [14] Nie M H, Yang Y, Zhang Z J, et al. Degradation of chloramphenicol by thermally activated persulfate in aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 246:373-382.
- [15] Tu Y, Xiong Y, Descorme C, et al. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of Acid Orange II over iron-sewage sludge derived carbon under visible irradiation[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2014, 89(4):544-551.
- [16] Yu Y, Wei H, Yu L, et al. Surface modification of sewage sludge de rived carbonaceous catalyst for m-cresol catalytic wet peroxide oxidation and degradation mechanism [J]. RSC Advances, 2015, 5 (52): 41867-41876.
- [17] Yuan S J, Dai X H. Facile synthesis of sewage sludge-derived mesoporous material as an efficient and stable heterogeneous catalyst for photo - Fenton reaction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 154/155:252-258.





环境生物资源与应用

付保荣、马溪平、张润洁等编著

本书从环境监测、环境净化、生态恢复、现代生物技术等几个方面出发,利用国内外研究实例, 提出一个环境生物资源学科领域的理论框架,包括环境生物资源的概念、属性、分类、功能,生物多 样性保护、环境生物资源开发利用原则等,有助于今后更好地利用生物资源解决环境问题。

※书号:9787122272454	※定	价:78.0元
※开本:16	※出版日	期:2017年2月



态环谙科学与技术应用从书

环境污染与植物修复

李雪梅 主编 韩阳、邵双 副主编

本书系统介绍了环境污染与植物的相互作用,着重阐述了植物对污染环境的修复功能。本书 共分6章,分别阐述了环境污染物的种类、性质、来源及其迁移转化规律;典型污染物质对植物形 态、生理代谢的影响和危害以及植物对环境污染的响应;植物对污染环境的净化功能;植物对污染 环境的修复潜力及植物修复技术的应用实例;植物对环境污染的监测等内容。

※书号:9787122265258	※定价:85.0元
※开本:16	※出版日期:2017年1月

+ . + . + . + . + . + . + . + . + . +

如需更多图书信息,请登录 www.cip.com.cn 服务电话:010-64518888,64518800(销售中心) 网上购书可登录化学工业出版社天猫旗舰店:http://hxgycbs.tmall.com 邮购地址:(100011)北京市东城区青年湖南街 13 号 化学工业出版社 如要出版新著,请与编辑联系,联系电话:010-64519525。