

污泥生物炭热解参数优化用于降解磺胺甲恶唑

梁 涛

(上海理工大学, 上海 200093)

摘 要: 通过不同温度参数一步热解法制备污泥生物炭(SBC)以及高效催化剂钴掺杂污泥生物炭(CoSBC)。CoSBC 作为催化剂活化过一硫酸盐(PMS)降解磺胺甲恶唑(SMX)。实验结果表明 SBC 表面持久性自由基(PFRs)浓度最高的制备温度与 CoSBC 催化性能最优的制备温度同为实验组设置温度 350℃, 此温度低于一般生物质原料热解温度。在混合反应体系 pH 值为 7, 反应温度控制为 25℃, 氧化剂浓度为 0.1g/L 条件下, 降解实验进行 1h 后 SMX 去除率可达到 98%。

关键词: 活性污泥; 持久性自由基; 催化; 生物炭; 降解

中图分类号: X131.2

文献标识码: A

文章编号: 1006-7973(2023)01-0050-03

引言

磺胺甲恶唑作为抗菌剂广泛运用在抗感染疾病治疗。然而药物在动物体内发挥作用后任然会随体液和排泄物释放到环境中^[1]。传统的污水处理厂难以完全降解水体的药物残留^[2]。即使在环境中抗生素的浓度都是以微克或纳克计量, 但抗生素对微生物以及人类的影响不容忽视^[3, 4]。据不完全统计全世界每年死于耐药性疾病人数高达 70 万人^[5]。生物的耐药性使得生态系统失衡, 迫切需要深度处理技术的发展。

高级氧化法是目前使用较为广泛的深度水处理技术。PMS 是常用的氧化剂, 它产生的硫酸根自由基有着很强的氧化性。 $(E_0 \cdot \text{SO}_4^- = 2.5 \sim 3.1 \text{ V})$ ^[6]。因此 PMS 的高效活化方式一直是该领域的研究热点。已经有过报道的活化方式有声波、辐射、碳材料、过度金属等。其中过度金属活化效果最佳^[7]。

过渡金属加入反应体系回收昂贵, 目前主流研究是将过渡金属嵌入碳基结构中^[8, 9], 既能实现很好处理废弃生物质材料, 也能充分利用材料优异的电化学性能。污水处理厂产生的大量剩余污泥一直是污泥处置的难题, 污泥的无害化与资源化倍受关注, 之前有报道表明杂原子掺杂热解生物炭可以提高生物炭的催化性能, 而活性污泥中存在丰富的物质组成^[10, 11], 为污泥的资源回用提供了理论依据。

因此, 在本实验中我们进一步研究了不同温度下污泥生物炭的催化性能差异以及基于 PFRs 的变化去探究炭材料表面性质改变对催化性能的影响。

一、实验部分

1. 实验试剂与仪器

试剂: 活性污泥, 上海松申污水处理厂; 过一硫酸氢甲复合盐(PMS), 上海泰坦科技股份有限公司; 磺胺甲恶唑(纯度 $\geq 99\%$), 上海麦克林生化科技有限公司; 乙腈(色谱纯)和甲醇(色谱纯), 国药集团化学试剂有限公司。

仪器: 高效液相色谱仪(HPLC) Waters e2695; 电

子顺磁共振波谱仪(EPR) MiniScope MS5000, Germany Magenettech; 管式炉(YB-CA), 上海辰华仪器有限公司; 原位红外光谱仪, Nicolet is50, 赛默飞。

2. 实验方法

(1) 负载钴污泥生物炭制备

污泥与六水合硫酸钴干重比为 2: 1 在液态混合搅拌 8 小时后放入烘箱, 烘干至硬质固体混合物, 温度设置 105℃。将烘干后的块状物研磨后过 60 目筛。将处理后的样品置入石英方舟送入管式炉中热解, 热解氛围为氮气, 升温速率为 10℃/min, 分别将温度稳定在 150、350、550、750、950℃、恒温热解 2h。收集制备的粉末状生物炭后用纯水将其淋洗至中性。洗涤后的样品放置在温度为 105℃的烘箱中烘干至恒重。

(2) 分析方法

配置 20mg/L 磺胺甲恶唑作为模拟废水; 取 100mL 于 250mL 锥形瓶中, 用 0.1mol/L 的 NaOH 和 0.1mol/L 的 H₂SO₄ 调节反应体系 pH=7; 加入生物炭催化剂控制其浓度为 0.02g/L 和氧化剂 PMS 控制其浓度为 0.1g/L; 按间隔时间取样 1mL 于离心管中, 加入 1mL 的甲醇终止反应; 使用 0.22μm 滤头过滤后使用高效液相检测。色谱柱规格: agilent C18, 4.6x150mm; 柱温: 25℃; 流动相: 乙腈/甲酸水(0.1%) = 70: 30 (v/v), 检测波长 352nm。

在电磁顺磁共振波谱仪检测生物炭表面的持久性自由基时, 精确添加 20mg 生物炭放入石英核磁管中, 放入仪器谐振腔内检测。扫描磁场范围: 330~340mT; 扫描时间: 60s; 频率: 9.4796GHz; 扫描 3 次; 微波功率: 10Mw。

$$g = 0.07145 \times \gamma \text{ (MHz)} / H \text{ (mT)}$$

其中: γ -微波频率 (MHz); H-磁场强度 (mT)。

二、结果与讨论

图 1 展示了水厂未经过改性处理的活性污泥热解温度变化范围在 150~750℃污泥生物炭表面持久性自由基在

收稿日期: 2022-02-14

作者简介: 梁 涛, 上海理工大学。

EPR 检测下的强度信号。热解温度在 150℃时。信号强度低于 200, 在热解温度为 350℃时增加到最大, 信号强度超过 3,000。当温度达到 550℃时波形发生明显变化和强度减弱。在实验设置的最高温度组 750℃时, 几乎检测不出 PFRs 的强度。在先前的研究报道中, 根据 g 值范围大致将 PFRs 分为 3 类, 一类是 g 值小于 2.0030 以碳原子为中心的 PFRs; 另一类是 g 值大于 2.0040 以氧原子为中心的; 还有一类是 g 值介于 2.0030~2.0040 以碳原子和氧原子为中心的 PFRs^[12]。实验中 g 值最小值为 $g=2.0066$, 表明热解该水厂二沉池污泥生物炭表面产生的 PFRs 以氧原子为中心。g 值在较低温阶段随着温度的升高而增加, 说明在这个温度区间含氧官能团在增加。

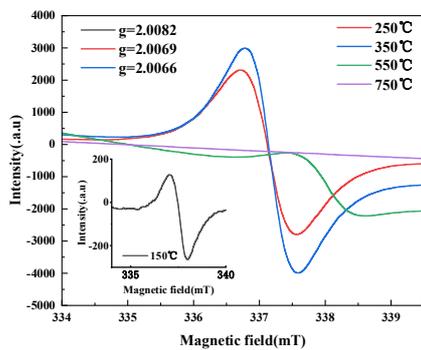


图 1 EPR 谱图

在之前的文献中报道, 生物炭最终的性质主要取决于制备生物炭原材料的性质、热解温度、升温速率、以及最高温度恒温停留时间等^[13]。图 2 展示了不同温度参数制备的试验样品的傅里叶变换红外光谱仪数据。波数在 2,950~2,860 cm^{-1} 处的峰是芳香族的 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ 的拉伸振动^[14], 在此区间随着温度增加振动峰在减小, 在 1,710 cm^{-1} 代表的芳香族 $\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$ 增加^[15, 16]。这表明材料表面的甲基或者亚甲基被氧化形成了更丰富的含氧官能团, 而在温度高于 550℃时这两组官能团特征峰都明显减弱。在对比 750℃和 250℃制得的样品, 高温热解材料表面的大部分官能团信号都在减弱或者消失。这说明材料自身的有机成分在不断裂解, 而已报到的持久性有机物正与材料的有机成分相关, PFRs 可在芳香族的环状结构中得到保护^[17]。这也解释在温度超过一定阈值 PFRs 在急剧下降^[18]。

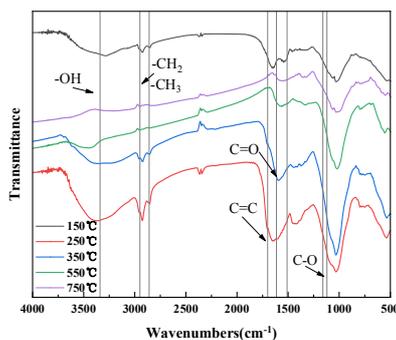


图 2 傅里叶变换红外光谱图

过去的研究中发现, 生物炭既可以作为电子供体也可以作为电子受体, 甚至可以在碳基表面反应位点周围既形成氧化区也形成还原区^[19]。同时在文献中还有报道说明了金属原子在 PFRs 的调控过程起到了一定作用。类似于图 3 的反应过程。本实验在污泥中引入钴离子, 增加生物炭的催化性能并起到很好地固载钴的作用。在热解反应过程中钴离子与氧原子相互靠近, 氧原子核外未成对电子受钴原子核吸引, PFRs 将自身未成对电子转移到钴原子核外。炭基表面的反应位点发生反应时, 这种平衡被打破电子又会脱离金属原子核的束缚在非金属原子表面形成不稳定的未成对电子结构^[20]。

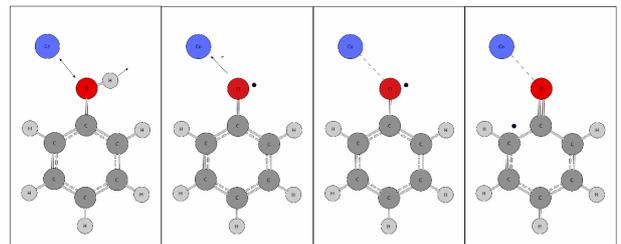


图 3 钴离子与酚羟基形成 PFRs 原理图

图 4 展示出不同温度下制备的 CoSBC 催化 PMS 降解 SMX 实验降解率变化曲线。在温度为 150℃时降解率为 68%, 而当热解温度仅达到 350℃时, SMX 的降解率达到最大为 98%。降解速率由 0.019 min^{-1} 增加到 0.078 min^{-1} 。随着热解温度的继续增加降解速率和化学反应速率都在降低。SBC 的表面自由基浓度与 CoSBC 的催化性能存在一定的关联。文献报道二价钴 350℃氮气氛围热解时并未改变自生价态, 这表明催化性能的改变主要来自碳基的官能团以及碳基结构的改变, 污泥生物炭也能使过硫酸盐活性显著提升^[21]。

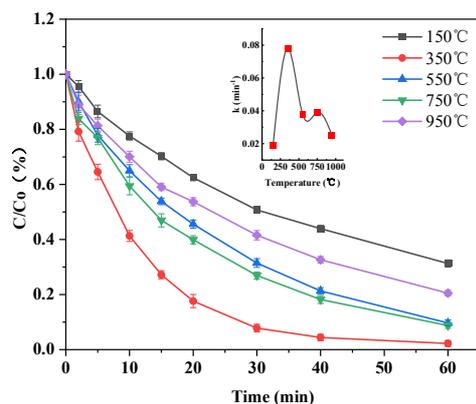


图 4 磺胺甲恶唑降解效果图

三、结论

1. 在较低温热解时, 污泥生物炭基表面会产生丰富的 PFRs, 在实验组中 350-SBC 的 EPFR 的信号强度最高。
2. SBC 的 PFRs 信号强度与合成的 CoSBC 在催化 PMS 降解 SMX 的催化性能具有一定关联; 在实验组中最优催化

性能的 CoSBC 在实验组中制备温度为 350℃。

参考文献

- [1] LIENERT J, GUDEL K, SCHER B I. Screening method for ecotoxicological hazard assessment of 42 pharmaceuticals considering human metabolism and excretory routes [J]. *Environ Sci Technol* 2007; 41(12): 4471–4478.
- [2] PADHYE L, PYAO H, KUNG'U F T et al. Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care products and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant [J]. *Water Res* 2014; 51: 266–276.
- [3] LI C, CABASSUD C, GUI C. Effects of carbamazepine in peak injection on fouling propensity of activated sludge from a MBR treating municipal wastewater [J]. *J Membrane Sci* 2015; 475: 122–130.
- [4] MONSALVO V, MCDONALD J, AKHAN S et al. Removal of trace organics by anaerobic membrane bioreactors [J]. *Water Res* 2014; 49: 103–112.
- [5] ORGANIZATION W H. Antimicrobial Resistance [J]. Web Page 2020 <https://www.who.int/newsroom/detail/29042019-new-report-calls-for-urgent-action-to-avert-antimicrobial-resistance-crisis>.
- [6] MIAN M, LIU G, ZHOU H H. Preparation of N-doped biochar from sewage sludge and melamine for peroxymonosulfate activation: N-functionality and catalytic mechanisms [J]. *Sci Total Environ* 2020; 744.
- [7] YOU Y, SHI Z, KLI Y et al. Magnetic cobalt ferrite biochar composite as peroxymonosulfate activator for removal of lomefloxacin hydrochloride [J]. *Sep Purif Technol* 2021; 272.
- [8] LUO H, WU C, CHENG Y et al. Fe(III) greatly promotes peroxymonosulfate activation by WS₂ for efficient carbamazepine degradation and Escherichia coli disinfection [J]. *Sci Total Environ* 2021; 787.
- [9] WANG X, YIANG J, MA Y et al. Tetracycline hydrochloride degradation over manganese cobaltate (MnCo₂O₄) modified ultrathin graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanosheet through the highly efficient activation of peroxymonosulfate under visible light irradiation [J]. *J Colloid Interf Sci* 2021; 600: 449–462.
- [10] HUANG B, CIANG J, HUANG G X et al. Sludge biochar-based catalysts for improved pollutant degradation by activating peroxymonosulfate [J]. *J Mater Chem A* 2018; 6(19): 8978–8985.
- [11] FAN X, HAN H, ZHAO J et al. Activation of peroxymonosulfate by sewage sludge biochar-based catalyst for efficient removal of bisphenol A: Performance and mechanism [J]. *Sep Purif Technol* 2021; 272.
- [12] FANG G, LIU C, GAO J et al. Manipulation of Persistent Free Radicals in Biochar To Activate Persulfate for Contaminant Degradation [J]. *Environ Sci Technol* 2015; 49(9): 5645–5653.
- [13] TIAN R, DONG H, CHEN J et al. Amorphous Co₃O₄ nanoparticles-decorated biochar as an efficient activator of peroxymonosulfate for the removal of sulfamethazine in aqueous solution [J]. *Sep Purif Technol* 2020; 250.
- [14] FAN Q, SUN J, CHU X et al. Effects of chemical oxidation on surface oxygen-containing functional groups and adsorption behavior of biochar [J]. *Chemosphere* 2018; 207: 33–40.
- [15] HOSSAIN M, STREZOV V, CHAN K Y et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar [J]. *J Environ Manage* 2011; 92(1): 223–228.
- [16] ZHU K, WANG X, GENG M Z et al. Catalytic oxidation of clofibric acid by peroxydisulfate activated with wood-based biochar: Effect of biochar pyrolysis temperature on performance and mechanism [J]. *Chem Eng J* 2019; 374: 1253–1263.
- [17] PAN B, LI H, LANG D et al. Environmentally persistent free radicals: Occurrence, formation mechanisms and implications [J]. *Environ Pollut* 2019; 248: 320–331.
- [18] LI H, LIU Y, JIANG F et al. Persulfate adsorption and activation by carbon structure defects provided new insights into ofloxacin degradation by biochar [J]. *Sci Total Environ* 2022; 806.
- [19] KAPPLER A, WUESTNER M, RUECKER A et al. Biochar as an Electron Shuttle between Bacteria and Fe(III) Minerals [J]. *Environ Sci Tech Lett* 2014; 1(8): 339–344.
- [20] TIAN R, DONG H, CHEN J et al. Electrochemical behaviors of biochar materials during pollutant removal in wastewater: A review [J]. *Chem Eng J* 2021; 425.
- [21] WANG H, GUO W, LIU B et al. Sludge-derived biochar as efficient persulfate activators: Sulfurization-induced electronic structure modulation and disparate nonradical mechanisms [J]. *Appl Catal B-Environ* 2020; 279.