

污泥基吸附剂对亚甲基蓝和环丙沙星的吸附性能研究

张凌霄, 于洁*, 吕阳, 王洋, 韩荣平, 夏晨, 祝怡臻, 朱振宇

(宁波大学 土木与环境工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 亚甲基蓝和环丙沙星是水体中 2 种污染物, 对生态环境有潜在危害. 本文以市政剩余活性污泥为原料, 氯化锌为活化剂热解制备污泥基吸附剂, 研究盐酸酸洗浓度、氯化锌浓度、热解温度、热解时间等对污泥基吸附剂吸附水中亚甲基蓝和环丙沙星性能的影响. 结果表明: (1)污泥基吸附剂对亚甲基蓝的吸附性能随盐酸酸洗浓度的增大而增加, 对环丙沙星的吸附性能则随盐酸酸洗浓度的增大呈先降后增趋势, 两者均在 $1.500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸浓度下取得最优值. (2)污泥基吸附剂对亚甲基蓝和环丙沙星的吸附性能随氯化锌浓度和热解温度的增加呈先升后降趋势, 在氯化锌浓度为 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、热解温度为 500°C 时有最优值; 随着热解时间的延长, 污泥基吸附剂对亚甲基蓝和环丙沙星的吸附性能分别在 500°C 热解 70 min 和 80 min 时有最优值. (3)污泥基吸附剂的最佳制备条件为: 氯化锌 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 活化 2 h、 500°C 热解 70 min 和 80 min、 $1.500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸酸洗; 以此制得的污泥基吸附剂对亚甲基蓝和环丙沙星的去除率分别为 97.7% 和 96.4%, 平衡吸附量分别为 $97.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $3.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 且污泥基吸附剂对亚甲基蓝和环丙沙星的吸附过程均符合准二级动力学方程.

关键词: 活性污泥; 热解; 吸附; 亚甲基蓝; 环丙沙星

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2021) 03-0047-07

近年来, 随着城市生活污水产生量 and 处理量的不断增加, 污水处理副产物剩余活性污泥的产生量也迅速增加. 剩余污泥含有大量的病原菌、寄生虫、难降解有机物等有害物质, 如随意排放会对环境造成巨大危害, 故需要对污泥进行合理的减量化、无害化及资源化处理.

污泥制备吸附剂是一种新型的污泥无害化和资源化处理技术. 污泥含有较多的碳元素以及丰富的表面基团, 通过表面改性、高温碳化、活化等技术处理可制成孔隙发达、比表面积大的吸附材料, 在吸附水体污染物方面具有较大潜力^[1]. 在污泥制备吸附剂过程中, 热解温度、活化工艺、酸洗等均会影响吸附剂的吸附效果^[2-5]. 张珂等^[6]发现改性污泥活性炭对废水中 Cr(IV) 有很好的吸附效果, 去除率达 99%; Chiang 等^[7]发现净水厂含铁污泥可以吸附去除地表水中 90% 的污染物; 余兰兰^[8]

采用石化污水厂剩余污泥和城市污水厂剩余活性污泥为原料制备吸附剂, 有效去除了污水中的有机物、总磷以及烟气中的 SO_2 等.

亚甲基蓝(Methylene Blue, MB)是印染废水中一种典型污染物, 其质量浓度通常在 $620 \sim 670 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 同时 MB 也是表征材料吸附性能的重要物质之一^[9-11].

环丙沙星(Ciprofloxacin, CIP)是一种喹诺酮抗生素, 在全球范围内广泛生产和使用^[12], 导致其不断向水环境中释放. 在地表水、饮用水以及污水处理厂出水中, 均可检出浓度在 $7 \sim 3800 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CIP^[13-14], 对人类健康和生态环境产生巨大的潜在危害^[15-16]. 吸附法可以有效去除水中的 CIP, 采用水稻秸秆、燕麦壳等制备的生物炭对水中 CIP 具有较好的吸附效果^[17-18]. 但污泥基吸附剂对 CIP 的吸附效果目前尚不清楚.

收稿日期: 2020-09-12.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.g.nbu.edu.cn/>

基金项目: 宁波大学大学生科技创新计划项目(2020SRIP1415).

第一作者: 张凌霄(1995-), 女, 江苏南通人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 水污染控制. E-mail: 810802695@qq.com

*通信作者: 于洁(1987-), 女, 河南三门峡人, 博士/副教授, 主要研究方向: 固体废物处理与资源化. E-mail: yujie@nbu.edu.cn

本文以市政污水处理厂剩余活性污泥为原料,制备吸附剂,研究污泥基吸附剂对 MB 和 CIP 的吸附性能,并优化吸附剂制备过程,探讨吸附过程动力学,以期为污泥的资源化利用和水中新型污染物的去除提供新途径。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用的活性污泥取自宁波江东污水处理厂,该污水处理厂一期污水处理工程采用传统活性污泥法,二期污水处理工程采用 A²O 工艺,处理量每天 10 万 t。污泥取自二期二沉池,未经任何处理。将污泥在实验室自然沉淀 5 d,弃上清液后,105 ℃ 烘干,自然冷却后使用 XFB-400 型粉碎机(吉首市中诚制药机械厂)将污泥磨成小颗粒,过 150 目筛,置于干燥器中保存。

1.2 实验方法

1.2.1 污泥基吸附剂的制备

采用化学活化法制备污泥基吸附剂。将 5 g 干污泥加入 100 mL 氯化锌溶液中,充分搅拌,在氯化锌溶液中浸渍 12 h,将浸渍后混合液过 0.45 μm 膜,置于热解炉中。程序升温(10 ℃·min⁻¹)至设定温度进行热解(N₂ 气氛),热解结束后产物冷却至室温进行酸洗。采用 10 mL,浓度分别为 0.015、0.150、1.500 mol·L⁻¹ 盐酸浸泡热解产物 2 min,再经 0.45 μm 滤膜过滤。重复盐酸浸泡过程 3 次,将热解产物水洗到中性,经 0.45 μm 滤膜过滤,105 ℃ 干燥 24 h,研磨过 150 目筛,得到污泥基吸附剂。

1.2.2 MB 吸附试验

MB 吸附试验在室温下进行,在 250 mL 烧杯中加入 0.1 g 污泥基吸附剂和 200 mL 质量浓度为 50 mg·L⁻¹ 的 MB 溶液,850 r·min⁻¹ 搅拌。在反应 0、5、10、15、20、30、40、50、60、90、120 min 时取 2 mL 溶液离心。用 UV-2000 紫外分光光度计(尤尼柯仪器有限公司)在 665 nm 波长下测定上清液中 MB 浓度。

1.2.3 CIP 吸附实验

CIP 吸附实验在室温、避光下进行,在 250 mL 烧杯中加入 200 mL 去离子水、0.1 g 污泥基吸附剂、0.8 mL 质量浓度为 500 mg·L⁻¹ 的 CIP 溶液(CIP 溶液的初始浓度参考其在水环境中浓度选取),850

r·min⁻¹ 搅拌,在反应 0、5、10、15、20、30、40、50、60、90、120 min 时取 2 mL 溶液,经 0.45 μm 滤膜过滤,用 E2695 型液相色谱仪(美国沃特世)测定 CIP 浓度^[19]。

2 结果与讨论

2.1 制备条件对吸附剂吸附性能的影响

2.1.1 盐酸浓度对吸附剂吸附性能的影响

在制备污泥基吸附剂过程中,常采用酸洗来去除外来反应产物和未反应的氯化锌颗粒^[20]。原污泥经 2 mol·L⁻¹ 氯化锌活化、500 ℃ 热解 80 min 后,分别采用 0、0.015、0.150、1.500 mol·L⁻¹ 的盐酸进行酸洗,制得的污泥基吸附剂分别用于吸附 CIP 和 MB,其对 MB 的去除效果如图 1 所示。从图 1 可知,在吸附反应前 15 min,MB 的去除率迅速增加,后逐渐趋于稳定。随着盐酸浓度的增加,污泥基吸附剂对 MB 的去除率逐渐升高,反应 60 min 时,经 0、0.015、0.150、1.500 mol·L⁻¹ 盐酸酸洗制得的污泥基吸附剂对 MB 的去除率分别为 36.9%、37.9%、47.1%、89.9%,对应的平衡吸附量分别为 42.0、42.8、51.4、90.7 mg·g⁻¹。可见,盐酸浓度越高,污泥基吸附剂对 MB 的吸附性能越好。

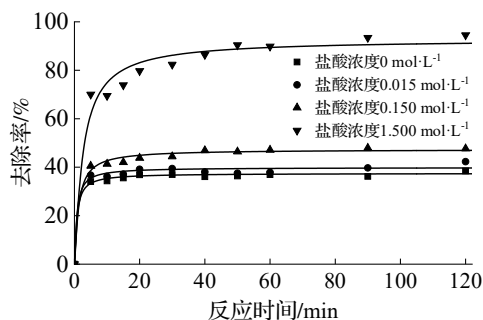


图 1 不同盐酸浓度对污泥基吸附剂去除 MB 的影响

盐酸浓度对吸附剂吸附 CIP 的影响如图 2 所示。从图 2 可知,与吸附 MB 不同,污泥基吸附剂随着盐酸浓度的增加,对 CIP 的去除率先降后增,在 1.500 mol·L⁻¹ 盐酸处有最大值。1.500 mol·L⁻¹ 盐酸酸洗制得的污泥基吸附剂在反应 60 min 时对 CIP 的去除率达 95.9%,对应的平衡吸附量为 3.8 mg·g⁻¹。可见,盐酸浓度越高,酸洗后污泥基吸附剂的吸附效果越好,这可能是由于酸洗有助于清理孔结构,保持孔隙通畅。因此,对于污泥基吸附剂的制备实验优选 1.500 mol·L⁻¹ 盐酸酸洗。

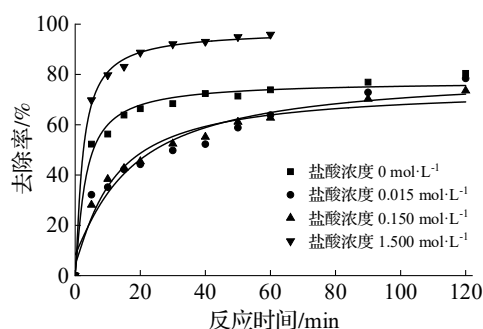


图2 不同盐酸浓度对污泥基吸附剂去除 CIP 的影响

2.1.2 氯化锌浓度对吸附剂吸附性能的影响

氢氧化钾、氯化锌、磷酸、氢氧化钠等是常用的化学活化剂,其中氯化锌对改善吸附剂的内部结构效果良好.氯化锌可以溶解纤维素,从而形成孔隙,同时氯化锌在高温下具有催化作用,使氢、氧原子以水的形式分离出来,使得制备的活性炭吸附剂具有更好的吸附性能^[21].原污泥分别采用浓度为 1.0、2.0、2.5(或 3.0)、4.0、5.0 mol·L⁻¹ 氯化锌活化,经 500 °C 热解 80 min、浓度为 1.500 mol·L⁻¹ 盐酸酸洗,制得的污泥基吸附剂分别用于吸附 MB 和 CIP. 其对 MB 的去除效果如图 3 所示. 从图 3 可知,在吸附反应前 15 min, MB 去除率迅速增加,后逐渐趋于稳定. 随着氯化锌浓度的增加,污泥基吸附剂对 MB 的去除率先升后降,反应 60 min 时,经浓度为 1.0、2.0、2.5、4.0、5.0 mol·L⁻¹ 氯化锌活化,对 MB 的去除率分别为 76.2%、87.3%、93.2%、96.7%、94.7%,对应的平衡吸附量分别为 78.1、88.3、93.8、97.0、95.1 mg·g⁻¹. 可见,氯化锌浓度为 4.0 mol·L⁻¹ 时污泥基吸附剂对 MB 的吸附性能最好.

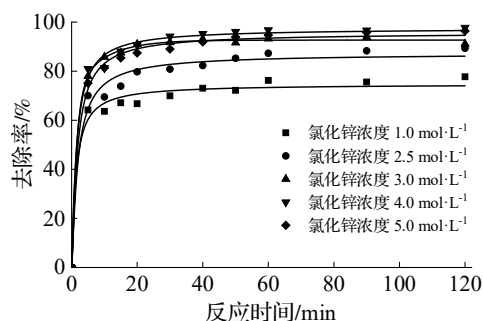


图3 不同氯化锌浓度对污泥基吸附剂去除 MB 的影响

氯化锌浓度对吸附剂吸附 CIP 的影响如图 4 所示. 从图 4 可知,与吸附 MB 类似,随着氯化锌浓度的增加,污泥基吸附剂对 CIP 的去除率先升后降,在氯化锌浓度为 4.0 mol·L⁻¹ 时有最大值. 经浓

度为 4.0 mol·L⁻¹ 氯化锌活化制得的污泥基吸附剂在反应 15 min 时对 CIP 的去除率达 94.9%,平衡吸附量为 3.8 mg·g⁻¹. 可见,采用浓度为 4.0 mol·L⁻¹ 氯化锌活化对制备污泥基吸附剂有利. 一定浓度的氯化锌能促进污泥基吸附剂中孔的发展,浓度过高反而会导致吸附剂表面积减少,吸附性能降低^[22].

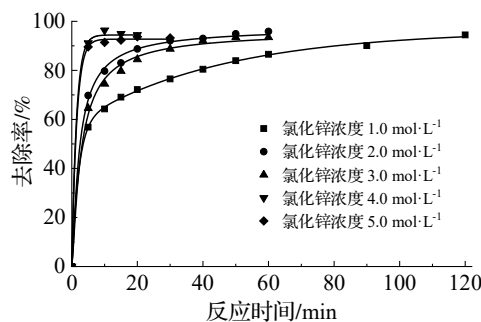


图4 不同氯化锌浓度对污泥基吸附剂去除 CIP 的影响

2.1.3 热解温度对吸附剂吸附性能的影响

热解温度是影响吸附剂性能的关键因素之一.将原污泥经浓度为 4.0 mol·L⁻¹ 氯化锌活化,在温度为 300、400、500、600、700 °C 热解 80 min,用浓度为 1.500 mol·L⁻¹ 盐酸酸洗,制得的污泥基吸附剂分别用于吸附 MB 和 CIP, 其对 MB 的去除效果如图 5 所示. 从图 5 可知,在吸附反应前 15 min, MB 的去除率迅速增加,后逐渐趋于稳定. 随着热解温度的增加,污泥基吸附剂对 MB 的去除率先升后降,反应 90 min 时,经 300、400、500、600、700 °C 温度热解的污泥基吸附剂对 MB 的去除率分别为 49.2%、79.6%、96.7%、96.0%、94.0%,对应的平衡吸附量分别为 53.8、81.5、97.0、96.4、94.5 mg·g⁻¹. 可见,热解温度为 500 °C 时污泥基吸附剂对 MB 的吸附性能最好.

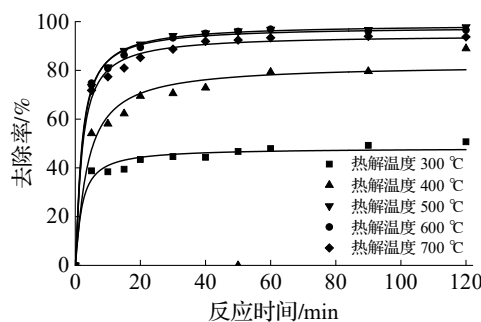


图5 不同热解温度对污泥基吸附剂去除 MB 的影响

热解温度对吸附剂吸附 CIP 的影响如图 6 所示. 从图 6 可知,与吸附剂吸附 MB 类似,随着热

解温度增加, 污泥基吸附剂对 CIP 的去除率先升后降, 在 500 °C 时有最大值. 经 500 °C 热解制得的污泥基吸附剂在反应 15 min 时对 CIP 的去除率达 94.9%, 平衡吸附量为 $3.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 可见, 热解温度为 500 °C 对制备污泥基吸附剂较为有利. 在较高温度下, 污泥中的挥发成分得到有效分解, 形成丰富的孔结构^[23], 但温度过高会破坏碳结构, 从而导致吸附性能降低.

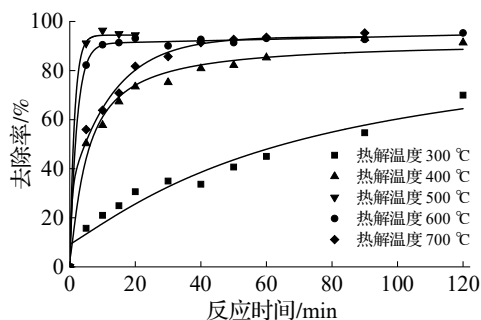


图 6 不同热解温度对污泥基吸附剂去除 CIP 的影响

2.1.4 热解时间对吸附剂吸附性能的影响

热解时间是影响吸附剂吸附性能的另一关键因素. 将原污泥经浓度为 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化锌活化、500 °C 热解 70、80、90、100 min, 用浓度为 $1.500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸酸洗, 制得的污泥基吸附剂分别用于吸附 MB 和 CIP, 其对 MB 的去除效果如图 7 所示. 从图 7 可知, 吸附反应前 20 min, MB 的去除率迅速增加, 后逐渐趋于稳定. 随着热解时间增加, 去除率逐渐下降. 反应 90 min 时, 经 70、80、90、100 min 热解制得的污泥基吸附剂对 MB 的去除率分别为 97.7%、96.7%、93.2%、90.2%, 对应的平衡吸附量分别为 97.9、97.0、93.8、91.1 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 可见, 热解时间越短, 污泥基吸附剂对 MB 的吸附性能越好.

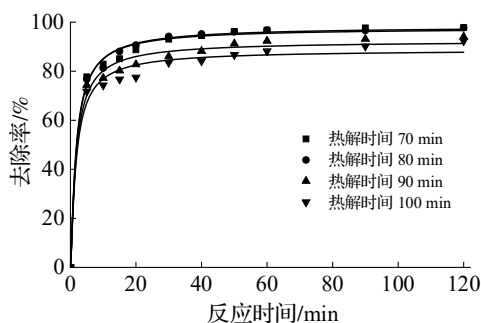


图 7 不同热解时间对污泥基吸附剂去除 MB 的影响

热解时间对吸附剂吸附 CIP 的影响如图 8 所示. 从图 8 可知, 在吸附反应前 5 min, CIP 的去除率迅

速增加, 与吸附 MB 不同, 随着热解时间的增加, 污泥基吸附剂对 CIP 的去除率先增后降, 在热解时间为 80 min 时有最大去除率(96.4%), 对应的平衡吸附量为 $3.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 可见, 热解时间 70 min 和 80 min 分别是吸附剂吸附 MB 和 CIP 的最佳制备条件. 热解时间过长可能导致吸附剂孔壁被破坏, 从而降低吸附效果.

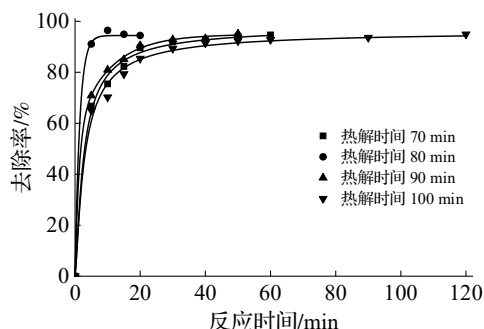


图 8 不同热解时间对污泥吸附剂去除 CIP 的影响

2.2 MB 和 CIP 的吸附动力学

2.2.1 MB 的吸附动力学

吸附剂的吸附过程常采用准一级动力学方程、准二级动力学方程和颗粒内扩散方程来研究.

准一级动力学方程为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t. \quad (1)$$

准二级动力学方程为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}. \quad (2)$$

颗粒内扩散方程为:

$$q_t = k_p t^{0.5}, \quad (3)$$

式中: q_t 为 t 时刻的吸附密度, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_e 为平衡时刻的吸附密度, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为准一级吸附常数, $(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}) \cdot \text{min}^{-1}$; k_2 为准二级吸附常数, $(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}) \cdot \text{min}^{-1}$; k_p 为颗粒内扩散速率常数, $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot \text{min}^{-0.5}$.

对不同条件下制备的污泥基吸附剂吸附 MB 过程进行动力学拟合, 得到拟合参数和拟合优度见表 1. 采用准一级动力学方程拟合的拟合优度 (R^2) 在 0.467~0.926 之间, 且拟合的平衡吸附密度与实验的平衡吸附密度相差较大, 说明准一级动力学方程不能很好地描述污泥基吸附剂对 MB 的吸附过程. 采用准二级动力学方程拟合结果 $R^2 > 0.997$, 明显高于准一级动力学方程和颗粒内扩散方程的 R^2 值, 且方程拟合的平衡吸附密度与实验的平衡

表1 活性污泥基吸附剂吸附 MB 过程的动力学拟合参数

变量	盐酸浓度/ (mol·L ⁻¹)	氯化锌浓 度/(mol·L ⁻¹)	热解温 度/℃	热解时 间/min	准一级动力学方程				准二级动力学方程			颗粒内扩散方程	
					<i>k</i> ₁	<i>q</i> _e ^a /(mg·g ⁻¹)	<i>q</i> _e ^b /(mg·g ⁻¹)	<i>R</i> ²	<i>k</i> ₂	<i>q</i> _e ^b /(mg·g ⁻¹)	<i>R</i> ²	<i>k</i> _p	<i>R</i> ²
盐酸 浓度	0.000	2.0	500	80	0.024 5	42.0	16.2	0.892	0.005 7	46.1	0.998	2.104 7	0.518
	0.015	2.0	500	80	0.024 2	42.8	18.8	0.877	0.004 4	49.5	0.997	2.278 5	0.538
	0.150	2.0	500	80	0.027 8	51.4	16.8	0.911	0.006 3	54.3	1.000	2.532 1	0.517
	1.500	2.0	500	80	0.019 5	90.7	24.8	0.660	0.003 6	96.2	1.000	4.688 8	0.553
氯化锌 浓度	1.500	1.0	500	80	0.018 5	78.1	28.3	0.818	0.002 8	84.8	0.998	3.932 8	0.538
	1.500	2.5	500	80	0.030 1	88.3	24.9	0.763	0.004 4	91.7	1.000	4.232 5	0.501
	1.500	3.0	500	80	0.020 9	93.8	8.6	0.467	0.014 2	94.3	1.000	3.817 0	0.361
	1.500	4.0	500	80	0.021 3	97.0	12.4	0.640	0.009 2	98.0	1.000	4.185 3	0.408
热解 温度	1.500	5.0	500	80	0.026 3	95.1	17.7	0.807	0.001 7	97.1	1.000	4.311 0	0.447
	1.500	4.0	300	80	0.017 7	53.8	24.2	0.883	0.002 9	59.2	0.997	3.018 9	0.655
	1.500	4.0	400	80	0.036 7	81.5	64.7	0.923	0.001 7	93.5	0.997	5.013 4	0.713
	1.500	4.0	500	80	0.021 8	97.0	13.1	0.641	0.008 5	98.0	1.000	4.358 8	0.436
热解 时间	1.500	4.0	600	80	0.027 1	96.4	11.0	0.509	0.008 5	98.0	1.000	4.325 3	0.435
	1.500	4.0	700	80	0.027 5	94.5	20.0	0.777	0.005 7	96.2	1.000	4.384 0	0.472
	1.500	4.0	500	70	0.040 9	97.9	23.9	0.926	0.006 5	99.0	1.000	4.379 7	0.444
	1.500	4.0	500	80	0.021 6	97.0	12.8	0.641	0.008 8	98.0	1.000	4.281 3	0.424
	1.500	4.0	500	90	0.028 5	93.8	26.7	0.895	0.004 2	97.1	1.000	4.407 2	0.488
	1.500	4.0	500	100	0.031 2	91.1	30.7	0.892	0.003 7	94.3	1.000	4.373 5	0.511

注: a 为实测值, b 为拟合值。下同。

吸附密度非常接近,说明污泥基吸附剂对 MB 的吸附过程符合准二级动力学方程。在最优制备条件(浓度为 4.0 mol·L⁻¹氯化锌活化、500 ℃热解 70 min 及浓度为 1.500 mol·L⁻¹盐酸酸洗)下 *k*₂ 为 0.006 5, 拟合的平衡吸附密度为 99.0 mg·g⁻¹。

污泥基吸附剂制备过程变量对 MB 吸附过程动力学有一定影响。盐酸浓度对吸附过程的准二级吸附速率常数影响不显著;随着氯化锌浓度、热解温度、热解时间的增加,准二级吸附速率常数大都呈先增后降趋势。用浓度为 3.0 mol·L⁻¹氯化锌活化、热解温度为 500 ℃和 600 ℃、热解时间为 80 min 时有最大值。这与 MB 最大去除率对应的最佳制备条件有差异,但准二级吸附速率常数与吸附密度总体变化趋势较为一致,表明在优选的制备条件下污泥基吸附剂也具有较高的吸附速率。

2.2.2 CIP 的吸附动力学

不同制备条件下污泥基吸附剂吸附 CIP 的动力学拟合参数见表 2。采用准一级动力学方程拟合时 *R*² 值在 0.359~0.974 之间,且拟合与实测的平衡吸附密度相差较大,说明准一级动力学方程不能

很好地描述污泥基吸附剂对 CIP 的吸附过程。采用准二级动力学方程拟合结果 *R*²>0.919,高于准一级动力学方程和颗粒内扩散方程 *R*² 值,且拟合与实测的平衡吸附密度非常接近,说明污泥基吸附剂对 CIP 的吸附过程符合准二级动力学方程。在最优制备条件(浓度为 4.0 mol·L⁻¹氯化锌活化、500 ℃热解 80 min 及浓度为 1.500 mol·L⁻¹盐酸酸洗)下 *k*₂ 为 0.172 1,拟合的平衡吸附密度为 4.2 mg·g⁻¹。

污泥基吸附剂制备过程变量对 CIP 吸附过程动力学有较显著影响。随着盐酸浓度的增加, *k*₂ 呈先降后增趋势,在盐酸浓度为 1.500 mol·L⁻¹时有最大值。随着氯化锌浓度、热解温度、热解时间的增加,准二级吸附速率常数呈先增后降趋势,在浓度为 4.0 mol·L⁻¹氯化锌活化、热解温度为 500 ℃、热解时间为 80 min 时有最大值,与 CIP 最大去除率对应的最佳制备条件相符,表明在优选的制备条件下污泥基吸附剂也具有最高的吸附速率。

综上,污泥基吸附剂对 MB 和 CIP 均有较好的吸附性能,吸附过程符合准二级吸附速率常数,污泥基吸附剂有应用于水体净化的潜力。

表2 活性污泥基吸附剂吸附 CIP 过程的动力学拟合参数

变量	盐酸浓度/ (mol·L ⁻¹)	氯化锌浓 度/(mol·L ⁻¹)	热解温 度/℃	热解时 间/min	准一级动力学方程				准二级动力学方程			颗粒内扩散方程	
					k_1	$q_e^a/(mg·g^{-1})$	$q_e^b/(mg·g^{-1})$	R^2	k_2	$q_e^b/(mg·g^{-1})$	R^2	k_p	R^2
盐酸 浓度	0	2.0	500	80	0.022 0	3.0	1.6	0.902	0.049 1	3.5	0.997	0.180 7	0.661
	0.015	2.0	500	80	0.024 4	2.6	3.0	0.943	0.015 3	3.7	0.981	0.235 9	0.942
	0.150	2.0	500	80	0.015 3	2.4	2.3	0.957	0.018 3	3.3	0.983	0.212 3	0.928
	1.500	2.0	500	80	0.079 5	3.8	2.0	0.939	0.141 0	4.1	0.999	0.433 1	0.715
氯化锌 浓度	1.500	1.0	500	80	0.035 5	3.1	2.6	0.925	0.040 0	4.4	0.997	0.273 0	0.719
	1.500	2.0	500	80	0.079 5	3.5	2.0	0.939	0.141 0	4.1	0.999	0.433 1	0.715
	1.500	3.0	500	80	0.093 0	3.3	2.5	0.964	0.113 8	4.0	0.998	0.436 7	0.760
	1.500	4.0	500	80	0.183 1	3.8	1.6	0.754	7.441 4	4.0	1.000	0.900 0	0.793
热解 温度	1.500	5.0	500	80	0.149 3	3.7	0.9	0.738	1.752 5	4.1	1.000	0.710 0	0.719
	1.500	4.0	300	80	0.018 9	1.1	3.5	0.948	0.006 8	3.9	0.919	0.260 8	0.988
	1.500	4.0	400	80	0.025 7	3.1	2.0	0.966	0.042 0	4.3	0.999	0.242 8	0.403
	1.500	4.0	500	80	0.182 9	3.8	1.6	0.753	7.441 4	4.0	1.000	0.900 0	0.793
热解 时间	1.500	4.0	600	80	0.024 4	3.6	0.5	0.359	0.297 2	4.3	1.000	0.248 2	0.704
	1.500	4.0	700	80	0.063 7	3.2	2.9	0.974	0.058 7	4.5	0.997	0.416 2	0.789
	1.500	4.0	500	70	0.095 5	3.3	2.4	0.962	0.129 8	4.2	0.998	0.455 3	0.736
	1.500	4.0	500	80	0.183 1	3.9	1.6	0.754	7.441 4	4.0	1.000	0.900 0	0.793
	1.500	4.0	500	90	0.093 8	3.5	2.0	0.903	0.172 1	4.2	0.999	0.514 7	0.734
	1.500	4.0	500	100	0.044 5	3.2	1.6	0.858	0.097 1	4.4	0.999	0.309 5	0.620

3 结语

剩余活性污泥经氯化锌活化、高温热解、酸洗后制得的吸附剂具有良好的吸附性能,在最佳制备条件(浓度为 4.0 mol·L⁻¹ 氯化锌活化、500 ℃热解 70 min 和 80 min 及浓度为 1.500 mol·L⁻¹ 盐酸酸洗)下对 MB 和 CIP 的去除率分别可达 97.7% 和 96.4%。污泥基吸附剂对 MB 和 CIP 的吸附过程均符合准二级动力学方程。研究结果表明,污泥基吸附剂对水中 MB 和 CIP 有较好的去除效果,有实现污泥的资源化利用和水环境改善的潜力。

参考文献:

- [1] 王婷. 剩余污泥基吸附剂吸附特性的研究[D]. 济南: 山东大学, 2016.
- [2] Chen T, Zhang Y X, Wang H T, et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge[J]. Bioresource Technology, 2014, 164:47-54.
- [3] 贺自帅, 高红, 岳波, 等. 污泥吸附剂的制备及其应用[J]. 净水技术, 2020, 39(7):84-91.
- [4] Kah M, Sun H C, Sigmund G, et al. Pyrolysis of waste materials: Characterization and prediction of sorption potential across a wide range of mineral contents and pyrolysis temperatures[J]. Bioresource Technology, 2016, 214:225-233.
- [5] 李冰璟, 刘绍根, 倪丙杰, 等. 活性污泥生物吸附性能的研究[J]. 安徽建筑工业学院学报(自然科学版), 2006, 14(4):77-80.
- [6] 张珂, 郑宾国, 程文博, 等. 改性污泥活性炭吸附废水中 Cr(VI)的性能研究[J]. 环境科学与管理, 2017, 42(9): 109-111.
- [7] Chiang Y W, Ghyselbrecht K, Santos R M, et al. Adsorption of multi-heavy metals onto water treatment residuals: Sorption capacities and applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 200/201/202:405-415.
- [8] 余兰兰. 污泥吸附剂的制备及应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.
- [9] 徐炜. 一种处理印染废水中亚甲基蓝的方法: CN104276619A[P]. 2015-01-14.
- [10] 陈丽媛, 李大鹏, 朱文娟, 等. 污泥水热炭对亚甲基蓝的吸附特性[J]. 环境科学, 2020, 41(4):1761-1769.
- [11] 高豆豆, 郭敏辉, 王侃, 等. 城镇有机垃圾热解生物炭对水中亚甲基蓝的吸附[J]. 环境工程学报, 2019, 13(5):

- 1165-1174.
- [12] Gothwal R, Shashidhar T. Antibiotic pollution in the environment: A review[J]. CLEAN-Soil, Air, Water, 2015, 43(4):479-489.
- [13] Tong L, Li P, Wang Y X, et al. Analysis of veterinary antibiotic residues in swine wastewater and environmental water samples using optimized SPE-LC/MS/MS[J]. Chemosphere, 2009, 74(8):1090-1097.
- [14] Watkinson A J, Murby E J, Costanzo S D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling[J]. Water Research, 2007, 41(18): 4164-4176.
- [15] 陈小丽, 魏金华, 蔺中, 等. 抗生素的微生物降解研究进展[J]. 现代农业科技, 2018(16):167-168.
- [16] Qiao M, Ying G G, Singer A C, et al. Review of antibiotic resistance in China and its environment[J]. Environment International, 2018, 110:160-172.
- [17] 杨振宇. 生物炭吸附环丙沙星的作用机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [18] Movasaghi Z, Yan B, Niu C. Adsorption of ciprofloxacin from water by pretreated oat hulls: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 127:237-250.
- [19] Wang K, Gao D D, Xu J R, et al. Interaction of ciprofloxacin with the activated sludge of the sewage treatment plant[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(35):35064-35073.
- [20] 张伟, 汪爱河, 蒋海燕. 硫酸活化市政污泥对亚甲基蓝的吸附[J]. 环境工程学报, 2015, 9(8):3790-3794.
- [21] 邵瑞华. 泥质活性炭的制备及污泥热解动力学研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2011.
- [22] 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.
- [23] 卢雪丽. 以城市污泥为主料制备吸附剂及其应用的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2015.

Adsorption of methylene blue and ciprofloxacin by activated sludge-derived adsorbent

ZHANG Lingxiao, YU Jie*, LÜ Yang, WANG Yang, HAN Rongping, XIA Chen, ZHU Yizhen, ZHU Zhenyu
(Faculty of Civil and Environmental Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Methylene blue and ciprofloxacin are common contaminants in the aqueous environment and have great potential hazards to the environment. An adsorbent was prepared in this study using municipal waste activated sludge as raw material, zinc chloride as activator, and pyrolysis as the main treatment unit. The adsorption of methylene blue and ciprofloxacin in water by the sludge-derived adsorbent were investigated. The results show that: (1) The adsorption efficiency of methylene blue by the sludge-derived adsorbent increased with the increase of the pH level of the acid wash, while the adsorption efficiency of ciprofloxacin decreases firstly, and then increased, and the best performance of the sludge-derived adsorbent was obtained under $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ hydrochloric acid wash. (2) The adsorption efficiencies of methylene blue and ciprofloxacin by the sludge-derived adsorbent both showed first elevation and then reduction trends with the increase of zinc chloride concentration and pyrolysis temperature, and were optimized at $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ zinc chloride activation and $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pyrolysis for 70 and 80 min (for methylene blue and ciprofloxacin, respectively). (3) The optimized preparation procedure for the sludge-derived adsorbent was as follows: activating the sludge with $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ zinc chloride solution for 2 h, pyrolyzing at $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for 70 min or 80 min, and washing with $1.500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ hydrochloric acid, achieving removal rates of 97.7% and 96.4% for methylene blue and ciprofloxacin, respectively, with equilibrium adsorption capacity of $97.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $3.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The adsorption processes of methylene blue and ciprofloxacin by the sludge-derived adsorbent were well described by the pseudo-second order kinetic equation.

Key words: activated sludge; pyrolysis; adsorption; methylene blue; ciprofloxacin

(责任编辑 史小丽)