

基于响应曲面法的改性污泥活性炭处理四环素废水的参数优化

孙东晓^{1*}, 周强²

¹中铁上海工程局集团市政环保工程有限公司, 上海

²安徽工业大学建筑工程学院, 安徽 马鞍山

Email: *1070855819@qq.com

收稿日期: 2021年3月15日; 录用日期: 2021年4月15日; 发布日期: 2021年4月23日

摘要

以酒精厂废弃物木薯酒精污泥为原材料, 用碳酸氢钠做活化剂, 采用一步化学活化热解法制备污泥活性炭, 并将其用于处理四环素废水。在单因素实验的基础上, 以活性炭投加量、四环素浓度、pH和吸附时间为实验因素, 四环素的去除率为评价指标, 采用Box-Behnken实验设计, 建立了二次多项式回归模型方程, 并优化得到了活性炭去除四环素的最佳工艺参数。结果表明: 所制备活性炭表面含有丰富的孔隙结构, S_{BET} 达到了 $375.75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积为 $0.29 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径为 3.05 nm 左右; 建立的二次多项式回归模型方程具有较高的可靠性, 可以预测活性炭对四环素的去除。pH和活性炭投加量之间的相互作用对四环素去除有较大影响。活性炭去除四环素的最佳工艺参数为: pH = 3.26、四环素浓度 $53.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、活性炭投加量 $1.39 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、吸附时间 4.05 h , 在此条件下四环素的去除率为97.87%。因此, 木薯污泥基活性炭可有效去除水中四环素, 是一种具有良好应用潜能的吸附材料。

关键词

污泥, 污泥活性炭, 响应曲面法, 四环素, 吸附

Removal of Tetracycline from Waste Water by the Prepared Modified Sludge Activated Carbon: Optimization of Parameters Using Response Surface Methodology

Dongxiao Sun^{1*}, Qiang Zhou²

¹Municipal Environmental Production Engineering Co., Ltd. of CREC Shanghai Group, Shanghai

*通讯作者。

²School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma'anshan Anhui
Email: *1070855819@qq.com

Received: Mar. 15th, 2021; accepted: Apr. 15th, 2021; published: Apr. 23rd, 2021

Abstract

Based on the sludge from water treatment plant which treated the wastewater generated during the process of producing alcohol with cassava activated carbon was prepared by chemical activation pyrolysis with sodium bicarbonate as activator and was used to treat tetracycline wastewater. Some factors such as activated carbon dosage, tetracycline concentration, the pH dosage of activated carbon, tetracycline concentration, pH and adsorption time were presented to design the tests of response surface methodology. The quadratic polynomial regression model equation was established and the optimal technological parameters for the removal of tetracycline by activated carbon were obtained. The results show that the surface of activated carbon is rich in pore structure with the specific surface of $375.75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, the pore volume of $0.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, the pore volume of $0.29 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, and the pore diameter of 3.05 nm . The established model equation can be applied to predict the removal of tetracycline by activated carbon with a good reliability. The interaction between pH and activated carbon has great influence on the tetracycline removal. The optimal parameters for the removal of tetracycline by activated carbon are as follows: pH = 3.26, concentration of tetracycline $53.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, dosage of activated carbon $1.39 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, and adsorption time 4.05 h. The removal efficiency of tetracycline is 97.87% in such conditions. Therefore, the prepared cassava sludge-based activated carbon is a potential absorbent for the removal of tetracycline from aqueous solution.

Keywords

Sludge, Sludge Activated Carbon, Response Surface Methodology, Tetracycline, Adsorption

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

四环素(tetracycline, TC)是最常用的抗生素之一, 在人类保健和动物卫生中被广泛使用[1]。由于自身性质, 摄入体内的大部分 TC 并不能被吸收而作为伪持久物以各种形式进入污水处理厂, 污水厂废水和四环素生产厂废水及医院排出废水等成为了自然水体中抗生素的主要来源[2]。随着抗生素耐药基因和细菌的传播和发展及自然环境的污染在迅速增加, TC 废水的处理成为了一个亟待解决的问题[3]。如何高效且迅速地在废水排出前去除其中的 TC, 控制住水体中的抗生素污染成为目前研究的热点, 吸引了国内外众多学者的目光。

吸附法由于吸附剂来源广泛且几乎不会产生二次污染, 而被大量的用于四环素废水的处理[4]。吸附法的关键在于吸附剂的选择, 活性炭由于具有孔隙结构发达、表面官能团丰富、吸附效率高等优点, 在处理污染水方面有着巨大的潜力[5]。由于商业活性炭被高昂的成本限制了自身的发展, 低成本、高效率的活性炭成为了研究的热点[6]。污泥是污水处理过程中的主要副产物, 近年来有许多研究者使用污水厂

剩余污泥为原料来制作活性炭, 研究其对水中 TC 的去除特性[7] [8]。木薯在我国有着很大的种植量, 其中大部分用来作为燃料乙醇的工业原料, 在生产过程中厂内的污水处理站会产生大量有机脱水污泥[9]。相比于污水厂污泥、造纸厂废水污泥、炼油厂废水污泥及纺织印染厂废水污泥, 木薯酒精废水污泥在有着高含碳量的同时有着更少的有毒有害物质, 是用来做活性炭的优质原料[10] [11] [12], 而目前还没有研究应用木薯酒精污泥来制备活性炭。

响应曲面法(Response surface methodology, RSM)是试验寻优的方法之一, 被广泛应用于优化各种工艺的参数[13] [14]。Dzigbor 等[13]研究芒果籽壳制备生物炭的工艺, 发现浸渍时间、浸渍率和碳化温度的最佳生产条件分别为 4 h、0.25 和 500℃。相比于单因素实验与正交实验, 能够最大程度的提取复杂信息、减少实验时间, 节省人力成本消耗, 同时得到准确的数据[15]。传统的化学活化剂如 ZnCl_2 、 NaOH 、 H_3PO_4 等存在着腐蚀设备或成本昂贵的缺点, 因此一些高效环保的活化剂(含有 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 离子的化合物)开始被运用到活性炭的制备改性过程中[16]。本研究利用木薯酒精污泥(Cassava alcohol sludge, CAS)作为原料, 以绿色环保的碳酸氢钠为活化剂, 通过一步炭化活化法热解制备木薯酒精污泥基活性炭(Activated carbon based on cassava alcohol sludge, ACCAS)。基于单因素试验, 通过响应曲面法进一步优化去除废水中四环素的条件, 为控制水体中四环素污染提供一条新的途径, 并使废弃木薯酒精污泥得到妥善处理, 达到以废治废的目的。

2. 材料与方法

2.1. 实验材料与试剂

污泥原料: 取自江苏省泰州市某用木薯生产燃料酒精的厂内污水处理站的脱水污泥, 在充足阳光下晾晒一定天数, 取晒干污泥置于电热鼓风干燥箱中数小时烘干至恒重, 取出干燥污泥, 置于粉碎机破碎后过 20~50 目筛网, 取过筛污泥粒干燥保存为粗产品(CAS)备用。通过工业分析可得污泥粗产品各组分含量如下: 水分含量为 7.40%, 灰分为 29.36%, 挥发质含量 51.57%, 固定碳量占比 11.67%。

实验试剂: 盐酸四环素($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8\cdot\text{HCl}$)、盐酸(HCl , 36.5%)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、氢氧化钠(NaOH), 均为分析纯或以上等级, 购于国药集团化学试剂有限公司。

2.2. 实验设备与分析仪器

电子天平(FA2004A, 上海精密科学仪器有限公司), 精密 pH 计(PHS-3C, 上海雷磁仪器厂), 循环水式多用真空泵(SHB-III, 郑州长城科工贸有限公司), 断水自控蒸馏水器(DZ-10LII, 天津泰斯特仪器有限公司), 电热鼓风干燥箱(DHG-9023A, 上海一恒科仪器有限公司), 恒温水浴振荡器(SHA-B, 常州国华电器有限公司), 紫外可见分光光度计(TU-1900, 北京普析通用仪器有限公司), 粉碎机(XB-CP, 永康市小宝电器有限公司), 箱式高温烧结炉(KSL-1200X, 合肥科晶材料技术有限公司), 磁力搅拌器(78-1, 常州国华电器有限公司)

2.3. 实验方法

2.3.1. 活性炭制备方法

在前期正交实验的基础上, 确定了制备活性炭的最佳条件, 其具体制备方法如下:

1) 称取一定质量的 CAS 粗产品, 按照 CAS 粗产品质量(g)与 NaHCO_3 质量(g)之比为 1:2 的比例, 将一定质量的 NaHCO_3 粉末加入到所述 CAS 粗产品中并添入一定体积去离子水, 置于磁力搅拌器上搅拌 2 h, 接着移入电热恒温水浴锅中 60℃下水浴加热 12 h。

2) 将步骤 1)制备的污泥放入坩埚中, 收集放入箱式电阻炉内, 在空气氛围下, 以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温

速率从室温升至 800℃, 活化 1 h 后, 自然冷却, 得到 ACCAS 粗产品。

3) 按照 ACCAS 粗产品质量(g)与盐酸溶液体积(mL)之比为 1:40 的比例, 用一定体积 3 mol·L⁻¹ 盐酸溶液酸洗上述 ACCAS 粗产品 2 h; 将酸洗后的 ACCAS 粗产品再用室温下的蒸馏水反复水洗, 直至溶液 pH > 5.0, 后置于真空干燥箱内 60℃干燥 24 h, 然后冷却至室温, 研磨后过 200 目筛网得到 ACCAS 成品。

2.3.2. 表征实验

活性炭的比表面积与孔隙结构由 ASAP-2460 型全自动比表面积及孔隙分析仪(BET, Micromeritics, 美国)测定, 通过 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜(SEM, JEOL, 日本)研究样品的表面形态。

2.3.3. 四环素模拟废水的配制

称取 1.0101 g(根据纯度计算)盐酸四环素溶解于 1 L 蒸馏水中, 充分搅拌后得到 1000 mg·L⁻¹ 的四环素母液。根据不同实验需要, 量取适量母液用蒸馏水稀释至指定浓度, 即可得到实验所用模拟不同浓度的四环素废水。

2.3.4. 单因素实验

考察活性炭投加量(0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 g·L⁻¹)、pH (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11)、四环素浓度(20, 40, 60, 80, 100, 200 mg·L⁻¹)、吸附时间(15, 30, 60, 120, 240, 480, 720, 960, 1200, 1440 min)四个因素对四环素去除的影响。实验过程如下: 取 100 mL 一定浓度的模拟 TC 废水溶液置于 200 mL 具塞锥形瓶内, 加入一定量的污泥活性炭, 置于恒温水浴振荡箱内以 160 r·min⁻¹ 的转速避光振荡吸附一定时间(298 K)。吸附完成后, 将混合溶液用 0.45 μm 滤膜过滤, 用紫外可见分光光度计在 358 nm 处测定滤后溶液的吸光度, 根据 TC 标准溶液曲线计算其浓度[17]。吸附试验重复三次取平均值, 其中 ACCAS 对 TC 的去除率(E , %)与吸附容量(q_t , mg·g⁻¹)分别由式(1)和式(2)计算所得, 计算公式如下:

$$E = 100\% (C_0 - C_t) / C_0 \quad \text{式(1)}$$

$$q_t = (C_0 - C_t) V / W \quad \text{式(2)}$$

式中: C_0 为 TC 溶液初始浓度(mg·L⁻¹); C_t 为吸附 t 时刻后 TC 浓度(mg·L⁻¹); W 是活性炭用量(g); V 是 TC 溶液的体积。

2.3.5. 响应曲面设计

根据 Box-Behnken Design 模型, 采用 Design-Expert 8 进行 RSM 实验设计。根据单因素及前期预实验结果, 选取溶液 pH、TC 浓度、ACCAS 用量、吸附时间 4 个参数作为自变量, 分别记为 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 , 以 ACCAS 吸附 TC 的去除率作为因变量。对于每个变量, 设置了低(-1)、中(0)高(+1)三个水平。表 1 列出了本研究中所选择变量的级别和范围, 实验过程与单因素实验相似。

Table 1. The selected factors and levels of RSM experiments

表 1. 响应曲面实验的因素与水平

Factors	Coding	level		
		-1	0	1
Initial pH	X_1	3.0	7.0	11.0
TC concentration (mg·L ⁻¹)	X_2	50	100	150
Activated carbon dosage (g·L ⁻¹)	X_3	0.5	1.0	1.5
Adsorption time (h)	X_4	3.0	6.0	9.0

3. 结果与讨论

3.1. 扫描电镜及比表面积与孔容孔径分析

对 CAS 和 ACCAS 的表面形貌进行扫描电镜分析, 其结果见图 1。从图 1(a)可以看出, CAS 原料的表面结构紧实, 没有出现孔道结构, 表面无明显的原始孔隙; 从图 1(b)可以看出, ACCAS 的表面较为粗糙, 结构蓬松, 并且伴有很大不规则大小的孔状结构, 这可能是因为在活化过程中污泥中的有机物热分解产生开孔作用所致[18]。此外, 高温条件下, 活化剂 NaHCO_3 逐渐分解与污泥进行反应, 并释放产生气体, 促进了生成的碳质生成孔隙结构[19]; 同时污泥基体在空气氛围下进行热解活化, 有机质在空气中被完全分解, 可能进一步促进了活性炭丰富的不规则孔隙结构的发展。

ACCAS 与 CAS 的孔隙特性如表 2 所示。可以看到, 利用 NaHCO_3 作为活化剂制备的活性炭相比于原始污泥, 其 S_{BET} 、微孔体积和面积均增大。这主要是由于 CAS 内部固定碳等有机物作为碳基质, 在热解过程中形成了孔隙结构。ACCAS 的 S_{BET} 为 $375 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。微孔体积为 $0.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积为 $0.29 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径集中在 3.05 nm 左右, 预示着 NaHCO_3 活化剂促使木薯酒精废弃污泥在热解过程中产生了较为发达的介孔孔隙结构, 扩孔作用较强。

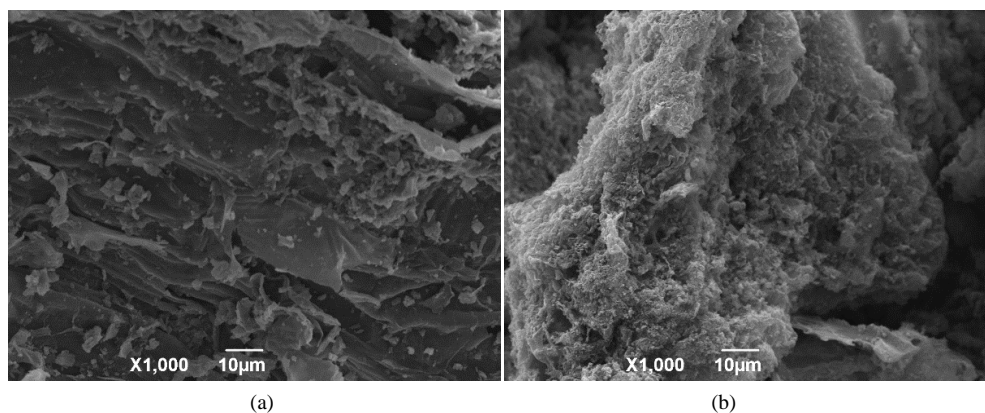


Figure 1. SEM of CAS (a) and ACCAS (b)

图 1. CAS (a)和 ACCAS (b)的扫描电镜图

Table 2. Specific surface area and pore structure of ACCAS and CAS

表 2. ACCAS 和 CAS 的比表面积和孔隙结构

The sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{Micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{Total} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{Micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)
CAS	0.75	-	-	0.001	6.10
ACCAS	375.75	187.57	0.29	0.10	3.05

3.2. 单因素实验

TC 浓度、ACCAS 投加量、溶液 pH、吸附时间等因素对四环素去除的影响结果见图 2。

图 2(a)显示, 在活性炭投加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH} = 4$ 、吸附时间为 24 h 的情况下, TC 浓度由 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 去除率由 99.42% 逐渐降低至 42.26% 。这是因为 ACCAS 上的活性点位数目固定, 随着 TC 浓度的增大活性炭可被结合的活性点位逐渐减少, 所以去除效率逐渐降低; 同时可以看到 ACCAS 对 TC 的吸附量随着 TC 浓度的增大先快速增加后趋于平稳, 最高可达到 $84.51 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是因为在 TC

溶液初始浓度较低时, TC 可被快速的吸附在活性炭表面, 此时活性炭表面还有大量的未被结合吸附位点; 随着 TC 溶液浓度增大, 溶液中的 TC 与活性炭表面的 TC 存在一定的浓度梯度, 可促使更多的 TC 进入到活性炭的内部孔道中, 吸附量继续增大; 当活性炭的活性位点被全部占据后, 吸附达到了饱和状态。

图 2(b)显示, 在 pH = 4、吸附时间为 24 h、四环素浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 随着 ACCAS 投加量的增加, TC 的去除率逐渐提高。这是由于活性位点的数量随着活性炭投加量的增加而变多, TC 与之结合而被去除。当 ACCAS 投加量为 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其对 TC 的去除率已达 80% 以上, 当活性炭投加量继续增大时, 其去除率也随之增高, 可达 98%, 但增速变缓, 表明吸附质的传质动力在减弱。

在活性炭投加量为 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附时间为 24 h、四环素溶液初始浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 溶液 pH 对 ACCAS 吸附四环素的影响结果如图 2(c)所示。当 pH 在 2~11 范围内时, ACCAS 对 TC 的去除效率随着 pH 的增大而先增大后减小, pH 为 3 时去除效率最高可达 90.24%。溶液的初始 pH 对活性炭的表面电荷及 TC 在水中的电离程度具有重要影响, 进而影响 TC 在活性炭上的吸附作用力[20]。研究发现不同 pH 条件下, TC 的形态也不相同。在 $\text{pH} < 3.4$ 时, 阳离子(H_4TC^+)是其主要的存在状态[20]。根据前期实验测定, ACCAS 的 pH_{pzc} 为 2.38。因此, 在溶液 $\text{pH} < 2.38$ 左右时, ACCAS 表面带正电, TC 存在形式以阳离子为主, 静电斥力阻碍了 TC 吸附到 ACCAS 上; $2.3 < \text{pH} < 3.3$ 时, ACCAS 表面带负电, 有利于通过静电作用将带正电荷的 TC 吸附; pH 在 3.4 到 7.6 之间时, H_3TC 是 TC 的主要存在形式[21], 此时两者之间的静电引力作用很小, 所以去除效率降低; 在 $\text{pH} > 7.6$ 时, TC 主要以阴离子形式存在[22], 随着 pH 的增大, 活性炭表面的负电荷逐渐增多, 静电斥力的作用再次加强, 导致了 TC 吸附效率继续降低; 从图中可以看出

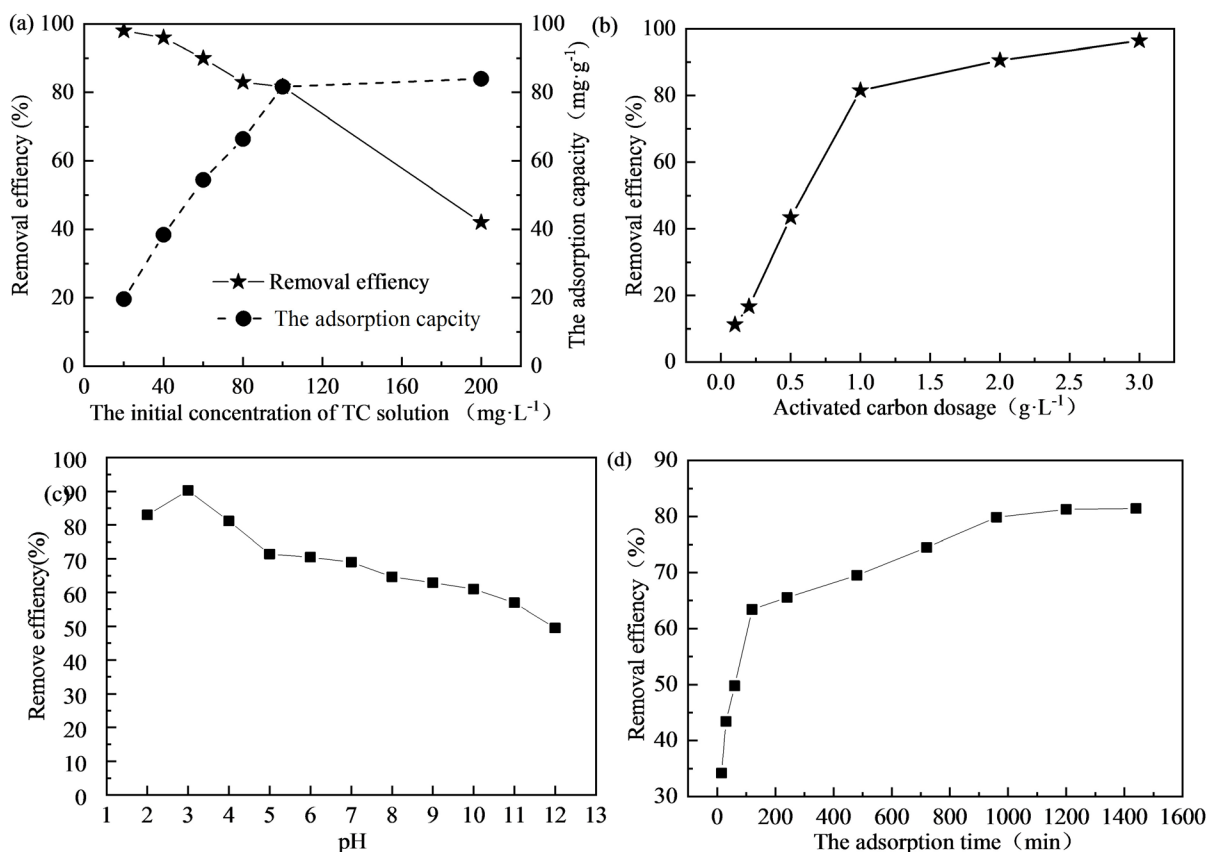


Figure 2. Single factors of TC concentration (a), activated carbon dosage (b), pH (c) and adsorption time (d) on the removal rate of TC

图 2. TC 浓度 (a)、活性炭投加量 (b)、pH (c)和吸附时间 (d)对 TC 去除率影响单因素

在 pH > 5 时虽然 TC 去除率在逐渐降低, 但是降幅不是很大。这可能是因为 TC 与活性炭之间的存在其他作用力, 比如 π - π 电子供体作用和氢键作用[23]。此外, 在溶液碱性过强时, 过多的 OH⁻ 会使活性炭表面的活性位点发生钝化, 从而降低了对污染物的吸附量[24]。所以 pH = 3 是 ACCAS 吸附 TC 的最佳 pH 值。

图 2(d)给出了在活性炭投加量为 1 g·L⁻¹、pH = 4、四环素浓度为 100 mg·L⁻¹ 的条件下, 吸附时间对 ACCAS 吸附 TC 的影响。ACCAS 对 TC 的去除率随着吸附时间的增长而提高, 在 24 h 左右达到了吸附平衡, 吸附过程可以大概分为三个阶段。第一阶段在前 2 h, 此阶段去除效率迅速增加, 这可能是因为 TC 可以迅速地扩散至活性炭表面, 从而与活性炭表面的吸附位点结合。第二阶段在 2~20 h 之间, 此时随着吸附过程的继续进行, 去除率提高过程逐渐变缓。这可能是因为 TC 在浓度差的作用下, 逐渐扩散到活性炭的内部微孔中, 与微孔表面的活性位点结合。第三阶段发生在 20~24 h, 在此阶段 TC 的去除率趋于平衡, 说明 24 h 可以达到 ACCAS 吸附 TC 的吸附平衡。

3.3. ACCAS 去除四环素的响应曲面优化

3.3.1. 回归模型的建立

根据响应曲面的实验设计进行了 29 次 TC 吸附实验, 结果见表 3。利用式(3)对实验数据进行拟合, 得到了关于溶液 pH、四环素浓度、活性炭用量、吸附时间对 TC 去除影响的二次多项式回归模型方程, 根据式(4)可得到 TC 不同试验条件下 TC 去除率的预测值, 列入表 3。该回归方程的预测响应值从 20.19 % 到 89.02 % 不等, 说明 TC 去除与本研究选取的参数有关[25]。

$$E(\%) = h_0 + \sum h_i x_i + \sum h_{ii} x_i^2 + \sum h_{ij} x_i x_j + \varepsilon \tag{3}$$

式中: h_0 是常系数, h_i 是第 i 个输入变量的线性回归系数, h_{ii} 是第 i 个输入变量的二次回归系数, h_{ij} 是输入变量之间的交互效应回归系数, x_i 和 x_j 是自变量 X_i 和 X_j 交互作用项的回归系数, ε 是随机误差。

$$\begin{aligned} E = & 55.53 - 9.43x_1 - 17.57x_2 + 16.82x_3 + 5.85x_4 + 1.62x_1x_2 \\ & - 11.31x_1x_3 - 0.56x_1x_4 - 1.21x_2x_3 + 2.71x_2x_4 + 2.75x_3x_4 \\ & - 0.11x_1^2 + 1.81x_2^2 - 3.96x_3^2 - 0.99x_4^2 \end{aligned} \tag{4}$$

Table 3. Design and results of RSM

表 3. 响应曲面设计及实验结果

Serial number of experiment	Experimental value				Coded value				E(%)	
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Experimental value	Predictive value
1	11.0	100.0	1.5	6.0	1	0	1	0	51.13	47.54
2	7.0	150.0	1.0	3.0	0	1	0	-1	30.12	30.23
3	7.0	100.0	0.5	3.0	0	0	-1	-1	32.98	30.66
4	7.0	100.0	1.0	6.0	0	0	0	0	54.57	55.53
5	7.0	100.0	1.0	6.0	0	0	0	0	56.31	55.53
6	11.0	100.0	1.0	9.0	1	0	0	1	49.81	50.28
7	7.0	100.0	1.0	6.0	0	0	0	0	52.81	55.53
8	7.0	50.0	1.0	9.0	0	-1	0	1	77.91	77.06
9	7.0	100.0	1.0	6.0	0	0	0	0	60.88	55.53
10	7.0	150.0	1.5	6.0	0	1	1	0	53.48	39.71
11	7.0	100.0	1.5	9.0	0	0	1	1	74.79	75.99

Continued

12	7.0	100.0	1.5	3.0	0	0	1	-1	62.81	58.80
13	7.0	150.0	0.5	6.0	0	1	-1	0	21.32	20.19
14	7.0	100.0	1.0	6.0	0	0	0	0	53.09	55.53
15	11.0	50.0	1.0	6.0	1	-1	0	0	63.98	63.75
16	7.0	150.0	1.0	9.0	0	1	0	1	47.74	47.33
17	3.0	150.0	1.0	6.0	-1	1	0	0	48.36	47.47
18	11.0	100.0	1.0	3.0	1	0	0	-1	34.55	39.71
19	3.0	50.0	1.0	6.0	-1	-1	0	0	91.35	85.85
20	7.0	100.0	0.5	9.0	0	0	-1	1	33.96	36.85
21	7.0	50.0	1.5	6.0	0	-1	1	1	85.99	88.98
22	7.0	50.0	1.0	3.0	0	-1	0	-1	71.12	70.78
23	3.0	100.0	1.0	9.0	-1	0	0	1	73.56	70.26
24	3.0	100.0	1.5	6.0	-1	0	-1	0	29.91	32.75
25	3.0	100.0	1.5	6.0	-1	0	1	1	83.57	89.02
26	11.0	100.0	0.5	6.0	1	0	0	-1	42.71	36.51
27	3.0	100.0	1.0	3.0	-1	0	0	-1	56.05	57.45
28	7.0	50.0	0.5	6.0	0	-1	-1	0	49.00	52.92
29	11.0	150.0	1.0	6.0	1	1	0	0	27.48	31.86

3.3.2. 回归模型方程的可靠性与方差分析

回归方程的拟合参数可以用来检验模拟方程的准确性, 详细参数见表 4。回归方程确定系数 R^2 为 0.97, 说明 TC 去除的实验值与预测值接近, 回归模型方程可以解释 97% 的响应值的变化; 另外, 4.51 的标准差(SD)值可以进一步说明回归模型方程具有良好的拟合程度。预测值 R^2 为 0.85, 与调整后的 R^2_{adj} 为 0.94 有较高的一致性, 说明预测值与实际值有显著的相关性[26]; 此外, 相对较小的变异系数(CV = 8.32%)证明了二次多项式回归方程的高精度; 回归方程精度值为 21.23, 远远高于 4, 这表明该试验模型精确可靠[27]。这些结果表明, 本研究得到的回归模型方程对 ACCAS 去除 TC 的实验具有统计上的有效性。

此外, 方差分析可用于检验二次多项式回归方程的可靠性[28], 分析结果如表 5 所示。在方差分析中, F 值和 p 值决定了回归模型方程的显著性或模型的系数项。F 值越大, p 值越小(<0.05)是判断回归模型是否具有统计学意义的重要依据[29]。由表 5 可知, F 值为 32.75, p 值小于 0.0001, 说明本研究的回归模型方程极显著, 可靠性高。失拟项的值 $Prob > F$ 也被用来检测回归方程的精度, 当其大于 0.01 时, 表明模型具有很高的精确度[30]。本模型的失拟项值为 0.2304, 说明其受失拟因素的干扰很小, 模型真实可靠。

Table 4. Model-dependent parameters

表 4. 模型相关参数

R-Squared	Pred R-Squared	Adj R-Squared	Std. Dev	CV	Adeq Precision
0.9704	0.8483	0.9407	4.51	8.32	21.229

Table 5. Variance and significance analysis
表 5. 方差及显著性分析

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	Significance
Model	9316.67	14	665.48	32.75	<0.0001	significant
X ₁	1066.72	1	1066.72	52.49	<0.0001	
X ₂	3704.81	1	3704.81	182.30	<0.0001	
X ₃	3396.63	1	3396.63	167.14	<0.0001	
X ₄	409.97	1	409.97	20.17	0.0005	
X ₁ X ₂	10.53	1	10.53	0.52	0.4835	
X ₁ X ₃	511.66	1	511.66	25.18	0.0002	
X ₁ X ₄	1.27	1	1.27	0.06	0.8066	
X ₂ X ₃	5.83	1	5.83	0.29	0.6006	
X ₂ X ₄	29.32	1	29.32	1.44	0.2496	
X ₃ X ₄	30.25	1	30.25	1.49	0.2426	
X ₁ ²	0.08	1	0.08	0.00	0.9505	
X ₂ ²	21.30	1	21.30	1.05	0.3234	
X ₃ ²	101.88	1	101.88	5.01	0.0419	
X ₄ ²	6.41	1	6.41	0.32	0.5832	
Residual	284.51	14	20.32			
Lack of Fit	241.01	10	24.10	2.22	0.2304	not significant
Pure Error	43.50	4	10.88			
Cor Total	9601.19	28				

3.3.3. 影响因素交互作用对四环素去除的影响

为了确定各因素交互作用的真实效果,在建立的回归模型的基础上,通过三维响应面和二维等高线图来直观地反映各变量之间相互作用对响应值的影响。通过 Design Expert-8 和 Origin 软件,分别描绘了 pH 与活性炭投加量、四环素浓度和活性炭投加量、活性炭投加量和吸附时间等三组相互作用的三维响应曲面和等高线图,讨论各变量之间相互作用对 TC 去除的综合影响。三组相互作用影响分别为图 3、图 4 和图 5 所示。

图 3 给出了 pH 值与活性炭投加量的交互作用对 ACCAS 去除 TC 的影响。固定 TC 的浓度为 100 mg·L⁻¹、吸附时间为 6 h,可以发现在 pH 值为 3,活性炭投加量为 1.5 g·L⁻¹时 TC 的去除率达到最大值 82.39%。当活性炭投加量比较低(0.5~0.6 g·L⁻¹)时,TC 的去除率随着 pH 的增大没有发生明显变化;当活性炭投加量增大(>0.6 g·L⁻¹)时,TC 的去除率随着 pH 的升高而有明显程度的减小。这可能是因为在投加量较低的时候,活性炭所提供的可被吸附点位较少,pH 对吸附过程的影响比较小。而在高投加量的时候,活性炭提供的可被吸附的活性点位充足,pH 的值可以显著的影响 TC 的去除。当 pH 为 11,活性炭投加量为 1.5 g·L⁻¹时,TC 的去除率仅为 47.54%,这说明碱性环境中,TC 转变为带负电的阴离子结构,而此时 ACCAS 表面积聚 OH⁻呈负电性,产生静电斥力导致去除率降低。对于等高线图,椭圆或鞍形意味着变量之间的相互作用是显著的[31]。从图 3(b)中可以看出,溶液 pH 与活性炭投加量的交互作用具有显著影响。

四环素浓度和活性炭投加量对 ACCAS 去除 TC 的影响如图 4 所示,固定其溶液初始 pH 为 7,吸附时间为 6 h。可以看到在 TC 浓度为 50 mg·L⁻¹、活性炭投加量为 1.5 g·L⁻¹时,TC 的去除率达到了最大值

88.98%。TC 的去除效率随着四环素浓度的增大而降低, 随着活性炭投加量的增多而升高。ACCAS 投加量越大, 可提供吸附的活性点位越多, 更容易将 TC 吸附到炭表面来, 促进 TC 的去除。四环素浓度增大后, 溶液中 TC 分子增多, 活性炭提供的活性点位不足以完全吸附 TC, 导致去除效率下降。相比之下, 四环素浓度对 TC 去除率的影响程度大于活性炭投加量对 TC 去除率的影响程度。由图 4(b) 可以看到, 等高线接近于平行线, 因此四环素浓度和活性炭投加量对四环素去除率的交互作用影响很微弱。

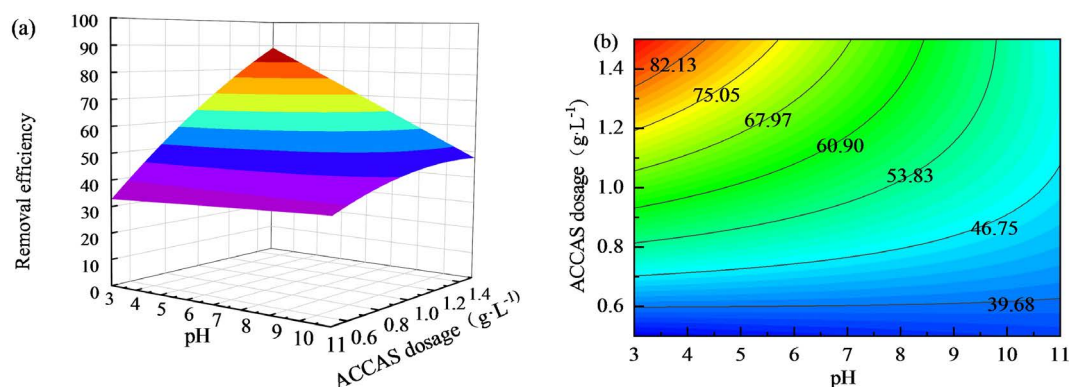


Figure 3. (a) Response surface; (b) Contour plots of pH and ACCAS dosage
图 3. pH 和活性炭投加量的; (a) 响应曲面图; (b) 等高线图

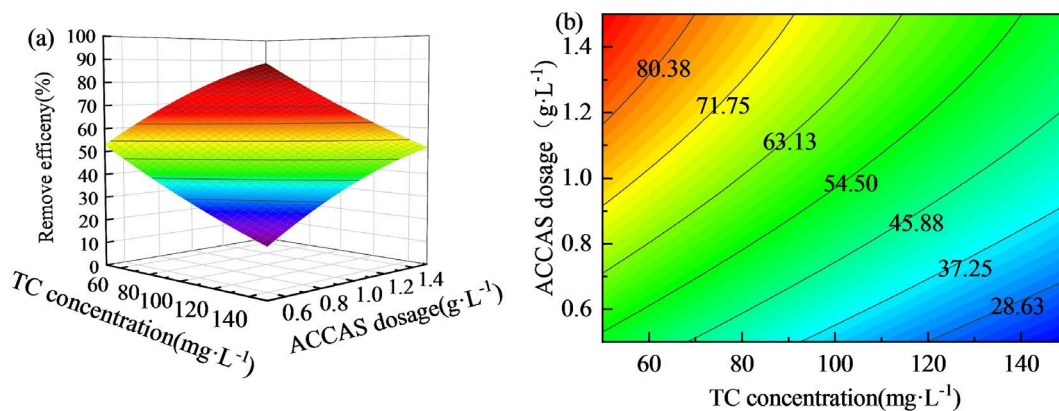


Figure 4. (a) Response surface; (b) Contour plots of TC concentration and ACCAS dosage
图 4. 四环素浓度和活性炭投加量的; (a) 响应曲面图; (b) 等高线图

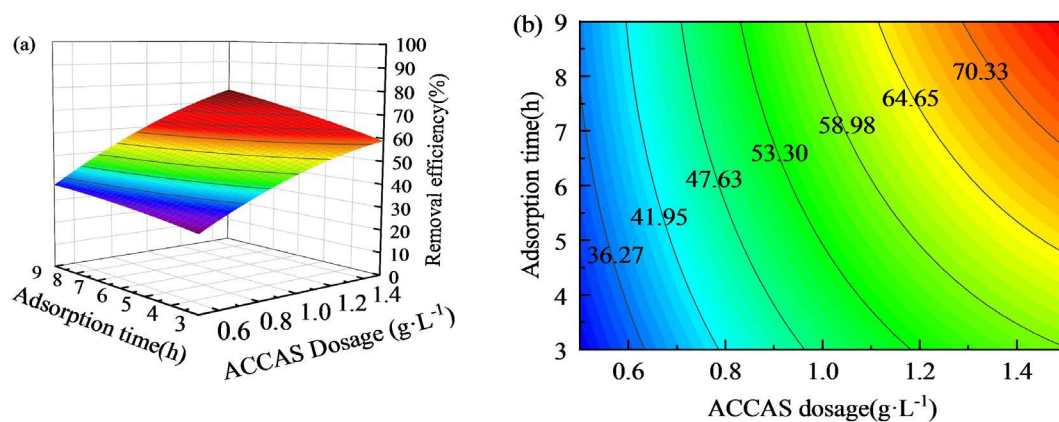


Figure 5. (a) Response surface; (b) Contour plots of ACCAS dosage and adsorption time
图 5. 活性炭投加量和吸附时间的; (a) 响应曲面图; (b) 等高线图

活性炭投加量和吸附时间对 ACCAS 去除 TC 的影响如图 5 所示, 固定溶液初始 pH 为 7, 四环素浓度为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。可以看出, TC 的去除率随着吸附时间的增长在增加, 随着活性炭投加量的增加显著提高。活性炭投加量的影响比吸附时间的影响大得多, 当活性炭投加量从 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TC 的去除率迅速增加; 在活性炭投加量为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附时间从 3 h 增加到 9 h, TC 的去除率在 40 % 左右徘徊; 在投加量为 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TC 的去除率达 70 % 以上, 在投加量为 $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附时间为 9 h 时, 达到最大值 75.99 %。从图 5(b)可以看出, 活性炭投加量和吸附时间对 TC 的去除率有交互作用影响, 但是影响并不是很显著。

3.3.4. 最佳条件优化实验

此实验的主要目的是利用所建立的模型方程找出利用 ACCAS 去除 TC 的最佳工艺参数。利用 Design Expert-8 软件对建立的回归方程(式(3))进行求解, 得到了 TC 吸附在生物炭上的最佳工艺参数和预测去除率。最佳条件为: pH = 3.26, 四环素浓度 $53.27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 活性炭投加量为 $1.39 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附时间为 4.05 h。在此条件下进行验证实验, 得到 TC 的最大去除率为 97.87%, 与预测值 99.39% 误差 1.52%, 说明该模型真实可靠。

4. 结论

本研究基于响应曲面法所制备活性炭表面具有丰富的孔隙结构。研究发现: pH 和活性炭投加量之间的相互作用对 TC 去除效率的影响最强; 活性炭投加量和吸附时间对 TC 的去除率有交互作用影响, 但是影响并不显著; 四环素浓度和活性炭投加量对四环素去除率的交互作用影响微弱。木薯酒精污泥基活性炭去除水中 TC 的最佳工艺参数为: pH = 3.26、四环素废水浓度 $53.27 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、活性炭投加量 $1.39 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、吸附时间 4.05 h, 在此条件下 TC 的去除率为 97.87%。木薯酒精污泥基活性炭可有效去除水中 TC, 是一种有应用前景的低成本吸附材料。

参考文献

- [1] Zhang, Q.Q., Ying, G.G., Pan, C.G., *et al.* (2015) Comprehensive Evaluation of Antibiotics Emission and Fate in the River Basins of China: Source Analysis, Multimedia Modeling, and Linkage to Bacterial Resistance. *Environmental Science & Technology*, **49**, 6772-6782. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00729>
- [2] 谭珍珍, 张学杨, 骆俊鹏, 等. 小麦秸秆生物炭对四环素的吸附特性研究[J]. 水处理技术 2019, 45(2): 32-38.
- [3] Zhang, Y.Q., Zuo, S.J., Zhou, M.H., *et al.* (2018) Removal of Tetracycline by Coupling of Flow-Through Electro-Fenton and *In-Situ* Regenerative Active Carbon Felt Adsorption. *Chemical Engineering Journal*, **335**, 685-692. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.012>
- [4] Peiris, C., Gunatilake, S.R., Mlsna, T.E., *et al.* (2017) Biochar Based Removal of Antibiotic Sulfonamides and Tetracyclines in Aquatic Environments: A Critical Review. *Bioresource Technology*, **246**, 150-159. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.150>
- [5] Yang, X., Xu, G.R., Yu, H.R., *et al.* (2016) Preparation of Ferric-Activated Sludge-Based Adsorbent from Biological Sludge for Tetracycline Removal. *Bioresource Technology*, **211**, 566-573. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.140>
- [6] Yadav, N., Maddheshiaya, D.N., Rawat, S., *et al.* (2020) Adsorption and Equilibrium Studies of Phenol and Para-Nitrophenol by Magnetic Activated Carbon Synthesised from Cauliflower Waste. *Environmental Engineering Research*, **25**, 742-752. <https://doi.org/10.4491/eer.2019.238>
- [7] Zhao, C.C., Yin, W.J., Xu, J.T., *et al.* (2020) Removal of Tetracycline from Water Using Activated Carbon Derived from the Mixture of *Phragmites australis* and Waterworks Sludge. *ACS Omega*, **5**, 16045-16052. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01524>
- [8] Ma, J., Zhou, B.Q., Zhang, H., *et al.* (2020) Fe/S Modified Sludge-Based Biochar for Tetracycline Removal from Water. *Powder Technology*, **364**, 889-900. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.10.107>
- [9] 夏晨娇, 周宗远, 何锐. 木薯酒精废水的深度处理工程实例[J]. 环境科技 2016, 29(4): 46-49.
- [10] Elemike, E.E., Oseghale, O.C. and Okoye, A.C. (2015) Utilization of Cellulosic Cassava Waste for Bio-Ethanol Pro-

- duction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **3**, 2797-2800. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.10.021>
- [11] 卞志明, 赵明星, 廖家林, 等. 高效纤维质降解菌处理木薯酒精废液及其厌氧发酵动力学分析[J]. *环境科学研究* 2018, 31(1): 161-169.
- [12] 鞠振宇. 木薯酒精废水治理工艺研究[C]//《环境工程》2018 年全国学术年会论文集(下册). 北京:《工业建筑》杂志社, 2018: 293-295.
- [13] Dzigbor, A. and Chimphango, A. (2019) Production and Optimization of NaCl-Activated Carbon from Mango Seed Using Response Surface Methodology. *Biomass Conversion and Biorefinery*, **9**, 421-431. <https://doi.org/10.1007/s13399-018-0361-3>
- [14] Bulduk, I. (2020) Optimization of Extraction Techniques and RP-HPLC Analysis of Anti-Parkinson Drug Levodopa from Flowers of *Vicia faba* L. *Acta Chromatographica*, **32**, 281-288. <https://doi.org/10.1556/1326.2020.00760>
- [15] 肖乃傲, 张瑞玲, 邱滨滨, 等. 花生壳生物炭对邻苯二甲酸二甲酯吸附作用研究[J]. *水处理技术*, 2020, 46(3): 71-75.
- [16] 毛冬磊. 生物质碳材料的制备及在催化中的应用[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京林业大学, 2019: 9-10.
- [17] 范世锁, 刘文浦, 王锦涛, 等. 茶渣生物炭制备及其对溶液中四环素的去除特性[J]. *环境科学*, 2020, 41(3): 1308-1318.
- [18] Kacan, E. (2016) Optimum BET Surface Areas for Activated Carbon Produced from Textile Sewage Sludges and Its Application as Dye Removal. *Journal of Environmental Management*, **166**, 116-123. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.09.044>
- [19] Liang, Y.R., Yang, C., Dong, H.W., et al. (2017) Facile Synthesis of Highly Porous Carbon from Rice Husk. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 7111-7117. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01315>
- [20] Zhou, Y.Y., Liu, X.C., Xiang, Y.J., et al. (2017) Modification of Biochar Derived from Sawdust and Its Application in Removal of Tetracycline and Copper from Aqueous Solution: Adsorption Mechanism and Modelling. *Bioresour Technol*, **245**, 266-273. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.178>
- [21] Zhu, X.D., Liu, Y.C., Qian, F., et al. (2014) Preparation of Magnetic Porous Carbon from Waste Hydrochar by Simultaneous Activation and Magnetization for Tetracycline Removal. *Bioresour Technol*, **154**, 209-214. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.019>
- [22] Jang, H.M., Yoo, S., Choi, Y.K., et al. (2018) Adsorption Isotherm, Kinetic Modeling and Mechanism of Tetracycline on *Pinus taeda*-Derived Activated Biochar. *Bioresour Technol*, **259**, 24-31. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.013>
- [23] Jang, H.M. and Kan, E. (2019) Engineered Biochar from Agricultural Waste for Removal of Tetracycline in Water. *Bioresour Technol*, **284**, 437-447. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.131>
- [24] Li, H.Q., Hu, J.T., Meng, Y., et al. (2017) An Investigation into the Rapid Removal of Tetracycline Using Multilayered Graphene-Phase Biochar Derived from Waste Chicken Feather. *Science of the Total Environment*, **603**, 39-48. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.006>
- [25] Zhang, X.X., Lu, X., Li, S., et al. (2014) Investigation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid Adsorption onto MIEX Resin: Optimization Using Response Surface Methodology. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **45**, 1835-1841. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.02.012>
- [26] Ahmad, A.L., Derek, C.J.C. and Zulkali, M.M.D. (2008) Optimization of Thaumatin Extraction by Aqueous Two-Phase System (ATPS) Using Response Surface Methodology (RSM). *Separation and Purification Technology*, **62**, 702-708. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.03.028>
- [27] Halder, G., Dhawane, S., Barai, P.K., et al. (2015) Optimizing Chromium (VI) Adsorption onto Superheated Steam Activated Granular Carbon through Response Surface Methodology and Artificial Neural Network. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **34**, 638-647. <https://doi.org/10.1002/ep.12028>
- [28] Anupam, K., Dutta, S., Bhattacharjee, C., et al. (2011) Adsorptive Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solution over Powdered Activated Carbon: Optimisation through Response Surface Methodology. *Chemical Engineering Journal*, **173**, 135-143. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.049>
- [29] Van Thuan, T., Quynh, B.T.P., Nguyen, T.D., et al. (2017) Response Surface Methodology Approach for Optimization of Cu²⁺, Ni²⁺ and Pb²⁺ Adsorption Using KOH-Activated Carbon from Banana Peel. *Surfaces and Interfaces*, **6**, 209-217. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2016.10.007>
- [30] Esfandiari, N., Nasernejad, B. and Ebadi, T. (2014) Removal of Mn(II) from Groundwater by Sugarcane Bagasse and Activated Carbon (a Comparative Study): Application of Response Surface Methodology (RSM). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**, 3726-3736. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.072>
- [31] Nourani, M., Baghdadi, M., Javan, M., et al. (2016) Production of a Biodegradable Flocculant from Cotton and Evalu-

ation of Its Performance in Coagulation-Flocculation of Kaolin Clay Suspension: Optimization through Response Surface Methodology (RSM). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**, 1996-2003.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.028>