

doi:10.16018/j.cnki.cn32-1650/n.201504002

水稻秸秆生物炭对诺氟沙星的吸附性能研究

闵 敏,谢 云

(盐城工学院 环境科学与工程学院,江苏 盐城 224051)

摘要:以水稻秸秆为原料,在 300 ℃、400 ℃、500 ℃和 600 ℃4 个温度下制备生物炭,分别利用 Boehm 滴定、比表面积等方法对其进行表征,并研究了 4 种生物炭对诺氟沙星的吸附特征。结果表明,随着热解温度的升高,生物炭产率下降,表面碱性官能团数量和比表面积逐渐增加。4 种生物炭对诺氟沙星的吸附率为 B600 > B500 > B400 > B300,在投加量为 0.4 g 时,B600 和 B500 的吸附率几乎接近 100%,远高于 B400 和 B300。对 4 种生物炭对诺氟沙星的吸附等温线进行拟合,B600 符合 Langmuir 方程,其余 3 种符合 Freundlich 方程。4 种生物炭对诺氟沙星的吸附反应过程满足准二级动力学方程,相关系数 $R^2 > 0.9887$,其中 B300 对诺氟沙星的吸附速率最大。

关键词:水稻秸秆;生物炭;吸附;诺氟沙星

中图分类号:X703 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2015)04-0006-05

自 1928 年人类发现青霉素以来,抗生素在治疗人和动物疾病、家禽饲养和水产养殖方面得到大量而广泛的应用。目前我国是抗生素的生产和使用大国,每年生产抗生素原料 21 万 t,其中国内使用 18 万 t,人均年消费量是美国人的 10 倍^[1]。抗生素种类达几百种,但主要分喹诺酮、β-内酰胺、四环素、大环内酯和磺胺 5 大类。作为人体临床和牲畜疾病预防用药,近年来喹诺酮类抗生素发展较快,诺氟沙星是其中应用最多的一个。人和动物对这些抗生素的吸收率较低,绝大部分以原形形式排出,从而导致大量抗生素进入环境,对土壤和水体造成污染^[2]。现有的污水处理厂对生活污水及工业废水中抗生素的去除率一般也就在 50%~70% 之间,个别甚至出现负去除的现象^[3]。因此抗生素的去除引起人们的普遍关注。

目前常用的抗生素去除方法中,生物降解和高级氧化法均存在一定的局限性,而吸附法的应用范围却较广^[4]。国内外学者的研究表明,常规吸附材料活性炭对一些抗生素的去除效率可达到 90% 以上^[5-6],但成本高,不能再生利用。生物炭

是一种由秸秆、木材、树叶等生物质原料在缺氧条件下热解生成的富碳、细颗粒的多孔材料,表面带有大量负电荷,可吸附水中的重金属和有机污染物^[7-10]。我国是农业大国,秸秆资源丰富,其中水稻秸秆产量最高,但大部分由于缺乏有效的处理途径而闲置或焚毁。制备秸秆生物炭作为吸附剂不仅能治理环境污染,还能实现农业废弃物的资源化利用。文献[11-13]研究了秸秆生物炭对重金属 Pb(Ⅱ)、Cu²⁺、活性艳蓝 KN-R 的吸附。纪营雪等^[14]研究了稻壳灰对抗生素磺胺的吸附特性,但采用水稻秸秆生物炭对抗生素诺氟沙星吸附性能的研究还鲜有文献报道。因此,本文以诺氟沙星为目标污染物,采用不同热解温度下制备的水稻秸秆生物炭作为吸附剂,研究其对水中诺氟沙星的吸附性能,从而为应用生物炭处理含有诺氟沙星的废水提供科学依据。

1 材料及方法

1.1 试剂与仪器

试剂:碳酸钠、碳酸氢钠、乙醇钠、氢氧化钠和

盐酸均为分析纯。诺氟沙星($\geq 98\%$)购于上海安谱实验科技股份有限公司,分子式为 $C_{16}H_{18}FN_3O_3$,结构式如图 1 所示。

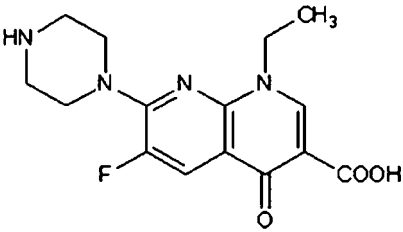


图 1 诺氟沙星的化学结构式
Fig. 1 Chemical structure of norfloxacin

主要仪器:紫外可见分光光度计(UV9200 型),恒温振荡器(THZ-82 型),马弗炉(FR-1236 型),精密 pH 计(PHS-3C 型)。

1.2 生物炭的制备

从江苏盐城周边农村采集水稻秸秆后,将其洗净、风干、破碎。称取 20 g 秸秆碎末于坩埚中,盖好盖子并用锡箔纸封严后放入马弗炉,在缺氧条件下热解,温度分别设定为 300 ℃,400 ℃,500 ℃和 600 ℃,灼烧 4 h,冷却到室温取出,分别标记为 B300,B400,B500,B600,样品研磨过 100 目筛称重后放入塑料袋备用。

1.3 分析方法

用紫外分光光度计测定溶液中诺氟沙星的浓度;采用 Boehm 滴定法对生物炭表面官能团进行定量分析;通过水稻秸秆制备前后的质量变化计算生物炭的产率。

1.4 生物炭性质的测定

1.4.1 pH 测定

准确称取 0.5 g 生物炭放于小烧杯中,加入 50.0 mL 蒸馏水,在磁力搅拌器上搅拌 5 min,静置 2 h,过滤,测定滤液的 pH 值。

1.4.2 官能团测定

取浓度均为 0.05 mol · L⁻¹的碳酸氢钠、碳酸钠、氢氧化钠、乙醇钠溶液各 25 mL,分别与 0.25 g 生物炭混合,恒温振荡 24 h 后抽真空过滤,然后精确量取滤液 10 mL,以酚酞为指示剂,加入过量盐酸溶液后,再用氢氧化钠溶液返滴定至终点变红色。利用 4 种试剂中和用量差值得出羧基、内酯基、酚羟基和羰基等含氧官能团的含量。

在 25 mL 0.05 mol · L⁻¹盐酸中加入 0.25 g 生物炭样品,恒温振荡 24 h 后抽真空过滤,以甲基橙做指示剂,用氢氧化钠溶液回滴至溶液变黄

色。根据消耗的盐酸量计算出其表面碱性官能团含量。

1.5 诺氟沙星标准曲线

精确称取诺氟沙星 0.025 g 放入烧杯中,加入少量氢氧化钠溶液(1 mol · L⁻¹)和蒸馏水使其充分溶解,定容至 1 L 容量瓶中,配成 25 mg · L⁻¹诺氟沙星溶液。用此储备液配制成质量浓度为 2.5,5,10,15,20 mol · L⁻¹的诺氟沙星溶液,分别进行紫外光谱波段扫描,得出诺氟沙星紫外特征吸收峰对应的波长为 278 nm。在此波长下测出上述系列诺氟沙星溶液的吸光度,绘制诺氟沙星标准曲线(图 2),即可得吸光度与诺氟沙星质量浓度关系的线性回归方程。

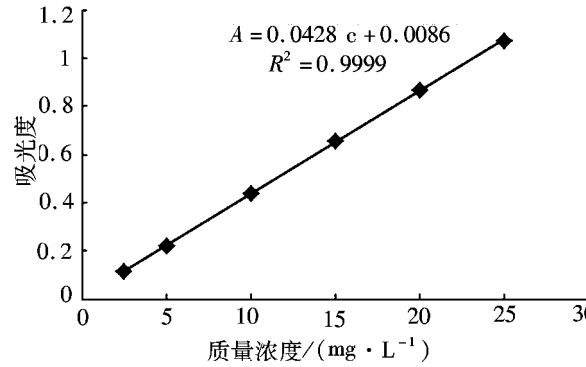


图 2 诺氟沙星溶液标准曲线
Fig. 2 Standard curve of norfloxacin

1.6 吸附实验

1.6.1 生物炭投加量对吸附的影响

分别将 0.025,0.05,0.1,0.2,0.4 g 的生物炭加入 50 mL 25 mol · L⁻¹诺氟沙星溶液中,置于 25 ℃下振荡(150 r · min⁻¹)24 h,离心(4 000 r · min⁻¹)10 min 后,取上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后,测滤液中诺氟沙星浓度。

1.6.2 等温吸附实验

分别在 50 mL 起始浓度为 2.5,5,10,15,20,25 mol · L⁻¹的诺氟沙星溶液中加入 0.1 g 生物炭,恒温避光振荡(25 ℃、150 r · min⁻¹)24 h,离心(4 000 r · min⁻¹)10 min,取上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后,测滤液中诺氟沙星浓度。

1.6.3 吸附动力学实验

将 0.1 g 生物炭加入 50 mL 25 mol · L⁻¹诺氟沙星溶液中,恒温避光振荡(25 ℃、150 r · min⁻¹),分别在 5,10,20,30,60,120,240,480 和 1 200 min 时取出溶液,离心(4 000 r · min⁻¹)

10 min,取上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后,测滤液中诺氟沙星浓度。

以上实验均重复 3 次。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的基本性质

表 1 为 4 种热解温度下制备的生物炭的产率、比表面积、pH 值及表面官能团含量。由表 1 可知,随着热解温度的升高,生物炭产率下降、碱性增强、比表面积逐渐增大,表明热解温度越高的

生物炭在吸附过程中可能会形成更多的吸附位点。4 个样品中羧基、内酯基、酚羟基和羰基等酸性官能团的数量 $B300 > B400 > B500 > B600$,而碱性官能团数量 $B300 < B400 < B500 < B600$,表面官能团总量 $B600 < B300 < B400 < B500$ 。不同种类的含氧官能团使生物炭表面具有不同的吸附特性,这些功能基团与吸附质的功能基团之间产生作用力,最终会影响到生物炭的吸附性能。一般来说,生物炭表面的酸性官能团具有阳离子交换特性,而碱性官能团具有阴离子交换特性^[15]。

表 1 4 种生物炭的基本性质

Table 1 Basic properties of four kinds of biochars

样品	产率/%	pH	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	碱性基团/ (mmol · g ⁻¹)	酸性基团/ (mmol · g ⁻¹)	基团总和/ (mmol · g ⁻¹)
B300	41.53	7.68	9.32	1.9	4	5.9
B400	36.81	9.62	12.15	2.16	3.8	5.96
B500	28.10	10.07	70.65	2.58	3.5	6.08
B600	25.90	10.14	125.23	2.64	2.5	5.14

2.2 生物炭投加量对其吸附性能的影响

4 种生物炭的投加量对其吸附性能的影响如图 3 所示。图 3 表明,在同样的投加量条件下,4 种生物炭的吸附率 $B600 > B500 > B400 > B300$ 。而且投加量为 0.4 g 时,B600 和 B500 的吸附率几乎接近 100%,远远高于 B400 和 B300,但 B600 和 B500 之间的吸附率差别却较小。随着投加量的增加,不同热解温度制备的生物炭对诺氟沙星的吸附率都在增加,但单位吸附量却在逐渐下降。其原因可能是随着吸附剂投加量的增加,吸附剂的表面积增加,可与诺氟沙星结合的吸附位点增加,但由于部分吸附位置的剩余,单位吸附量反而会减少^[16]。

2.3 生物炭对诺氟沙星的吸附等温线

对于液相吸附过程,常用 Langmuir 模型 $[q = q_0 bCe / (1 + bCe)]$, q 为吸附量, Ce 为平衡浓度, q_0 , b 为常数]和 Freundlich 模型 $[q = k_F Ce^{1/n}]$, k_F 、 n 分别为特征常数]进行分析,前者多用于描述吸附剂表面的单分子层吸附,后者则表示多层吸附,应用范围较广泛。图 4 为 4 种生物炭对诺氟沙星的吸附等温线,对图中数据进行线性拟合,结果见表 2。

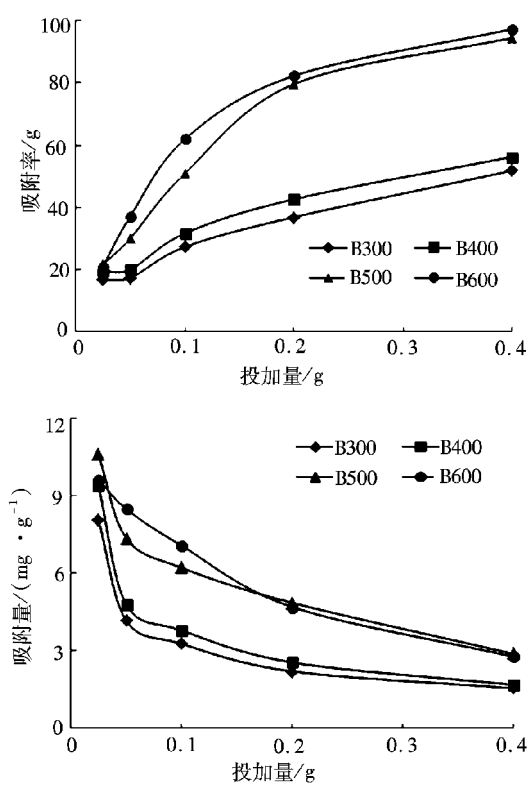


图 3 生物炭投加量对其吸附性能的影响

Fig. 3 Effect of biochar dosage on its adsorption performance

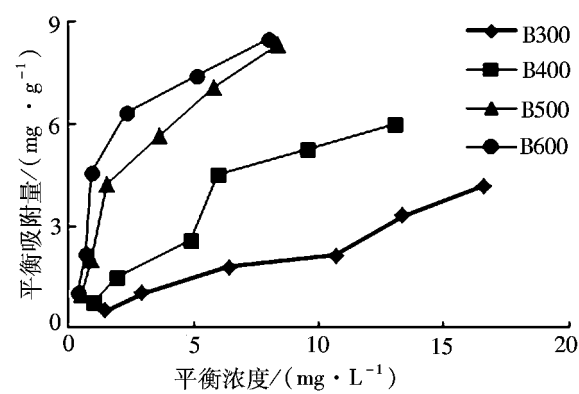


图 4 吸附等温线
Fig. 4 Adsorption isotherms

由图 4 可知,4 种生物炭对诺氟沙星的平衡吸附量 $B600 > B500 > B400 > B300$ 。比较表 2 中两种模型拟合的相关性系数 R^2 ,可得出 Langmuir 模型能更好地描述 B600 吸附诺氟沙星的过程,而 Freundlich 模型能更好地描述 B300、B400 和 B500 吸附诺氟沙星的过程。Freundlich 模型中特征常数参数 $n > 1$,说明吸附特性良好,吸附过程易于进行,且吸附能力 $B500 > B400 > B300$ 。B600 对诺氟沙星的实际平衡吸附量 C_e 在所有初始浓度下都小于理论值 q_0 ,表明吸附过程类似于表面均匀的单分子层吸附。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合结果

Table 2 Regression equations for Langmuir and Freundlich isotherms						
样品	$q_0/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Langmuir $b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	Freundlich $k_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2
B300	10.58	0.032 5	0.516 9	0.38	1.226 7	0.978
B400	14.35	0.057 6	0.698 6	0.82	1.224 3	0.967 2
B500	14.04	0.178 6	0.872 9	2.04	1.356 9	0.916 8
B600	11.16	0.420 1	0.940 9	2.96	1.632 1	0.837 1

2.4 生物炭对诺氟沙星的吸附动力学

吸附动力学表示吸附过程中吸附量与时间之间的关系,图 5 为诺氟沙星在 4 种生物炭表面的吸附动力学曲线。根据实验结果,利用 Lagergren 准一级动力学方程(1)和准二级动力学方程(2)进行分析,比较不同热解温度制备的生物炭对诺氟沙星吸附速率的差异,相应的拟合参数见表 3。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{1}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{2}$$

其中, q_e, q_t 分别为平衡吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)和 t 时刻吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_1, k_2 分别为拟一级反应速率常数(min^{-1})和拟二级反应速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。

表 3 动力学模型拟合结果

Table 3 Regression equations for kinetic models						
样品	准一级动力学			准二级动力学		
	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
B300	5.34	0.001 4	0.937 1	6.75	0.006 2	0.996 9
B400	5.37	0.002 8	0.969 2	9.18	0.002 4	0.991 4
B500	5.20	0.002 9	0.882 8	10.47	0.002 3	0.988 7
B600	5.03	0.002 4	0.873 7	10.86	0.003 2	0.991 9

由图 5 可知,4 种生物炭对诺氟沙星的吸附反应在 20 h 时基本达到平衡。比较表 3 中两种动力学模型拟合的相关性系数 R^2 ,准二级动力学能更好地描述 4 种生物炭对诺氟沙星的吸附过程,说明其吸附速率主要由化学吸附控制,这与纪营雪等^[14]对稻壳灰吸附磺胺的研究结果一致。准二级反应速率常数 k_2 的值 $B300 > B600 > B400 >$

$B500$,表明 B300 吸附速率最大,最先达到平衡。

3 结论

(1) 水稻秸秆的热解温度会影响生物炭的物理化学性质,从而影响其对诺氟沙星的吸附特性,热解温度越高,吸附率越大。结合吸附剂制备的产率和能耗考虑,水稻秸秆的热解温度选 500 ℃

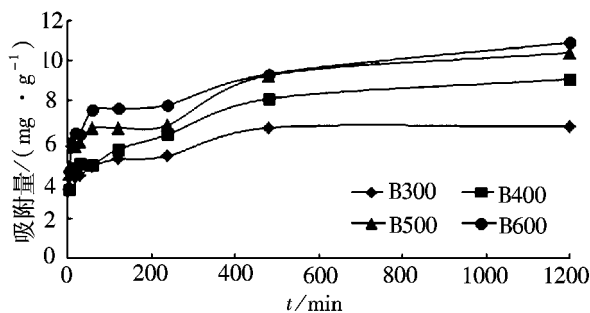


图 5 诺氟沙星在 4 种生物炭表面的吸附动力学曲线

Fig. 5 Kinetics curve for adsorption of norfloxacin on four kinds of biochars

较合适;对于诺氟沙星浓度为 $25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水中,B500 适宜的投加量为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2) 300°C 、 400°C 和 500°C 条件下制备的生物炭对诺氟沙星的吸附等温线符合 Freundlich 等温吸附方程; 600°C 条件下制备的生物炭对诺氟沙星的吸附等温线符合 Langmuir 等温吸附方程。

(3) 水稻秸秆生物炭对诺氟沙星的吸附动力学符合拟二级动力学方程,吸附速率主要由化学吸附决定。4 种热解温度中, 300°C 条件下制备的生物炭对诺氟沙星的吸附速率最大。

参考文献:

- [1] Luo Y, Xu L, Rysz M, et al. Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe River Basin, China[J]. Environmental Science & Technology, 2011,45(5):1 827 - 1 833.
- [2] Du L F, Liu W K. Occurrence, fate, and ecotoxicity of antibiotics in agro - ecosystems. A review[J]. Agronomy for Sustainable Development, 2011,32(2):309 - 327.
- [3] 国彬,姚丽贤,冯志诚,等. 广州市污水厂氯霉素类抗生素污染特征研究[J]. 杭州化工, 2011,41(2):15 - 17.
- [4] Yaghmaeian K, Moussavi G, Alahabadi A. Removal of amoxicillin from contaminated water using NH_4Cl - activated carbon; continuous flow fixed - bed adsorption and catalytic ozonation regeneration[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 236(2):538 - 544.
- [5] Méndez - Díaz J D, Prados - Joya G, Rivera - Utrilla J, et al. Kinetic study of the adsorption of nitroimidazole antibiotics on activated carbons in aqueous phase[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010,345(2):481 - 490.
- [6] Kim S H, Shon H K, Ngo H H. Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powered and granular activated carbon[J]. Journal of Industrial Engineering Chemistry, 2010,16(3):344 - 349.
- [7] Warnock D D, Lehmann J, Kuyper T W, et al. Mycorrhizal responses to biochar in soil - concepts and mechanisms[J]. Plant and Soil,2007,300(1/2):9 - 20.
- [8] Cheng C H, Lehmann J, Thies J E, et al. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes[J]. Organic Geochemistry, 2006,37(11):1 477 - 1 488.
- [9] Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures[J]. Environmental Science and Technology,2008,42(14):5 137 - 5 143.
- [10] Wang X L, Xing B S. Sorption of organic contaminants by biopolymer - derived chars[J]. Environmental Science and Technology,2007,41(24):8 342 - 8 348.
- [11] 安增莉,侯艳伟,蔡超,等. 水稻秸秆生物炭对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附特性[J]. 环境化学,2011,30(11):1 851 - 1 857.
- [12] 张继义,蒲丽君,李根,等. 秸秆生物炭质吸附剂的制备及其吸附性能[J]. 农业工程学报,2011,27(S2):104 - 109.
- [13] 张平,廖柏寒,李科林,等. 3 种生物炭对活性艳蓝 KN - R 的吸附[J]. 环境工程学报,2014,8(2):581 - 586.
- [14] 纪营雪,王凤贺,张帆,等. 稻壳灰对抗生素磺胺的吸附特性研究[J]. 环境科学,2013,34(10):3 912 - 3 920.
- [15] Lahaye J. The chemistry of carbon surface[J]. Fuel,1998,77(6):543 - 547.
- [16] Aydin H, Bulut Y, Yerlikayaç. Removal of copper(II) from aqueous solution by adsorption onto low - cost adsorbents [J]. Journal of Environmental Management,2008,87(1):37 - 45.