

小粒咖啡果壳生物炭对水中磺胺噻唑吸附性能研究

李晓娇^{1,2,3}, 杨建丽¹, 曹凯红^{1,3}, 汪玉洁^{1,3}, 何健民^{1,3}

(1. 保山学院资源环境学院, 云南保山 678000; 2. 西安交通大学能源与动力工程学院, 陕西西安 710049;
3. 云南省高校怒江河谷生物质资源高值转化与利用重点实验室, 云南保山 678000)

[摘要] 针对水体中存在的抗生素污染现象, 以小粒咖啡果壳为原料, 采用限氧裂解法在 500 °C 下制备了生物炭 MCS-1, 随后分别用 KOH 和 H₂SO₄ 改性 MCS-1, 制得改性生物炭 MCS-2 和 MCS-3, 研究了 3 种生物炭对磺胺噻唑 (ST) 的吸附特性和吸附机理。实验结果表明: 3 种生物炭均具有多层级孔隙结构, 与未改性生物炭 MCS-1 相比, MCS-2 和 MCS-3 具有更发达的孔道结构和比表面积。3 种生物炭对 ST 的吸附均符合准二级动力学模型和 Freundlich 模型, 表明吸附过程主要为物理化学作用, 且吸附速率主要受薄膜扩散控制。等温吸附和吸附热力学表明 3 种生物炭对 ST 的吸附是自发进行的多层吸附。在 298 K 时, MCS-1、MCS-2、MCS-3 对 ST 的最大吸附量分别为 0.77、1.12、0.47 mg/g; pH 为 2 时, 3 种生物炭对 ST 的吸附量均达到最大, 表明对 ST 的吸附适合在酸性环境下进行。碱改性后的咖啡果壳生物炭 (MCS-2) 对 ST 吸附效果较未改性的 MCS-1 和酸改性的 MCS-3 生物炭强。

[关键词] 小粒咖啡; 生物炭; 吸附; 磺胺噻唑

[中图分类号] TQ424 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)04-0130-09

Study on the adsorption performance of sulfathiazole by *Coffea Arabica* L. husk-derived biochar

LI Xiaojiao^{1,2,3}, YANG Jianli¹, CAO Kaihong^{1,3}, WANG Yujie^{1,3}, HE Jianmin^{1,3}

(1. School of Resources and Environment, Baoshan University, Baoshan 678000, China; 2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. Key Laboratory of High-value Conversion and Utilization of Biomass Resources in Nujiang River Valley for Colleges and Universities of Yunnan Province, Baoshan 678000, China)

Abstract: To solve the problem of antibiotic pollution in water bodies, biochar MCS-1 was prepared by oxygen-limited lysis at 500 °C using *Coffea Arabica* L. husk as raw material, and then MCS-1 was modified with KOH and H₂SO₄ to prepare modified biochar MCS-2 and MCS-3, respectively. The adsorption characteristics and mechanism of the three biochars on sulfathiazole (ST) were investigated. The experimental results showed that the biochars all had multi-layered pore structures, MCS-2 and MCS-3 had more developed pore structures and specific surface areas than the unmodified biochar MCS-1. The adsorption of ST by all biochars was consistent with the pseudo-second-order kinetic model and Freundlich model, indicating that the adsorption process was mainly physicochemical and the adsorption rate was mainly controlled by film diffusion. Isothermal adsorption and adsorption thermodynamics indicated that the adsorption of ST by the biochars was spontaneous and multilayer. The maximum adsorption amounts of MCS-1, MCS-2 and MCS-3 on ST were 0.77, 1.12 and 0.47 mg/g at 298 K, respectively. The maximum adsorption of ST by three biochars were reached at pH 2, indicating that the adsorption of ST was suitable under acidic conditions. The adsorption effect of alkali-modified coffee husk biochar (MCS-2) on ST was better than that of unmodified MCS-1 and acid-modified MCS-3 biochar.

Key words: *Coffea Arabica* L.; biochar; adsorption; sulfathiazole

[基金项目] 云南省 2018 年高校本科教育教学改革研究项目 (JG2018225); 2018 国家级大学生创新训练项目 (201810686002)

磺胺噻唑(ST)是一类广谱抗生素,在医疗、水产和畜牧养殖等方面有广泛应用^[1]。磺胺类抗生素具有结构稳定性和环境持久性,易在环境中长期残留,破坏生态环境,甚至危害人体健康^[2]。降低水体中的磺胺类抗生素对生态环境和人类健康的影响至关重要。目前去除水中抗生素的方法主要有吸附法、膜分离法、化学氧化法和生物降解法等,其中吸附法因原料成本低廉、操作简单、处理效果普遍较高,且无副产物等优点被广泛用于去除水中的抗生素污染物^[3]。生物炭是一种在限氧或无氧条件下由生物质高温热解产生的富炭材料^[4],具有丰富的孔隙结构和较大的比表面积,吸附容量大,且成本低廉、技术成熟,常作为吸附剂用于水体中抗生素的去除。采用酸或碱对生物炭进行改性,可以改变生物炭的比表面积和结构特征,提高其吸附能力^[5]。常用的酸碱改性剂有 H_2SO_4 、 HNO_3 、 KOH 和 NaOH 等^[6],不同改性剂对生物炭的表面化学特征和孔结构的改变程度不同,探究酸碱改性对生物炭理化性质的影响,并分析生物炭对ST的吸附行为,对于提高其对ST的吸附效率有重要意义。

云南省咖啡种植面积占我国咖啡种植总面积的95%以上。通常加工1 t小粒咖啡鲜果会产生0.5 t皮渣,云南小粒咖啡种植区每年生产皮渣约39.68万 t^[7]。这些咖啡皮渣除部分用做堆肥外,绝大部分作为废弃物丢弃,造成环境污染和资源浪费。笔者以咖啡果壳为原料制备生物炭,采用 KOH 和 H_2SO_4 对生物

炭进行改性,并探究改性前后生物炭对ST的吸附特性,以期对咖啡果壳的综合利用和水体中抗生素的去除提供新思路及新方法。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

小粒咖啡果壳,保山市老地基咖啡有限公司提供。磺胺噻唑(99.5%),北京百灵威科技有限公司;浓硫酸、 KOH 、 NaOH 、浓盐酸、 CaCl_2 均为分析纯。

550脱壳机,河南伍德机械设备有限公司;SX2-5-12NP马弗炉、DHG-9030烘箱,上海一恒科技有限公司;MS-H280-Pro磁力搅拌器,北京大龙仪器;TGL-15B离心机,上海安亭科学仪器厂;Uadrasorb-evo全自动比表面和孔径分布分析仪,美国康塔公司;Nicolet iS5傅里叶红外光谱仪,赛默飞世尔科技;VEGA-3SBH钨灯丝扫描电子显微镜,TESCAN;EPMA-1720H电子探针显微分析仪、UV2600紫外可见分光光度计,日本岛津。

1.2 生物炭的制备及改性

小粒咖啡鲜果经蒸馏水浸泡12 h后用脱壳机脱壳。将咖啡果壳放置通风处自然晾晒4~5 d,用粉碎机在30 000 r/min转速下粉碎3 min,过0.150 mm(100目)筛,得到咖啡果壳粉末(记为CS)。将过筛后的咖啡果壳粉末置于马弗炉中500 °C烧制6 h,冷却至室温后取出,得到咖啡果壳生物炭(记为MCS-1),如图1所示。

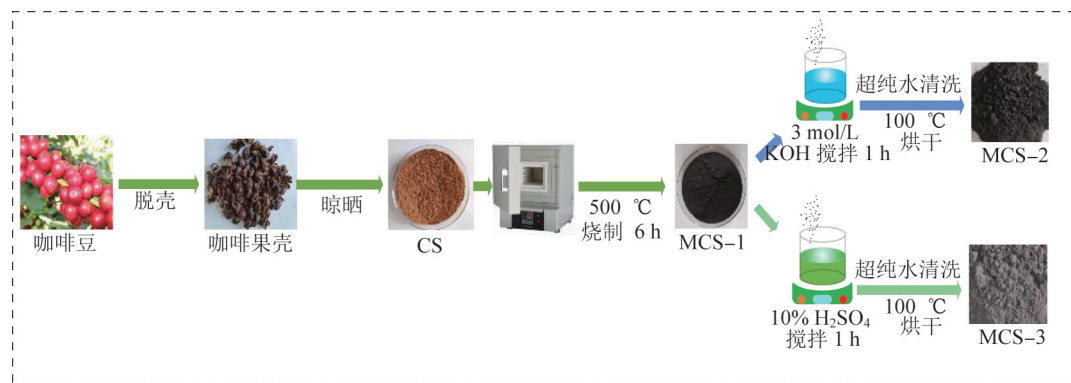


图1 咖啡果壳生物炭的制备流程

Fig.1 Preparation process of coffee husk biochar

将20.0 g MCS-1置于800 mL烧杯中,加入200 mL浓度为3.0 mol/L KOH 溶液,在850 r/min下搅拌1 h后,离心(4 000 r/min, 20 min, 25 °C),撇去上清液,收集粉末,用超纯水清洗后再离心,反复操作直至上清液pH

稳定在7.5左右。将收集的粉末置于100 °C烘箱中烘干4 h,保存于干燥器中备用,记为MCS-2。

将20.0 g MCS-1置于800 mL烧杯中,加入200 mL质量分数为10%的 H_2SO_4 溶液,其他操作步骤与MCS-2

的相同。需指出的是,收集的粉末用超纯水反复清洗至上清液 pH 稳定在 6.4 左右。材料记为 MCS-3。

1.3 表征与分析方法

用 N_2 吸附比表面积法测定咖啡果壳生物炭的表面积和孔容积;用傅立叶变换红外吸收光谱分析生物炭表面的官能团变化;用扫描电镜和能谱仪分析材料的表面形貌和元素组成;用 Zeta 电位分析仪测定生物炭在不同 pH 下的表面带电情况。

配制 0.01 mol/L $CaCl_2$ 溶液作为背景。准确量取 5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、35.0、40.0、45.0、50.0 mL ST 储备液 (10.0 mg/L) 至 50 mL 容量瓶中,用背景溶液定容至刻度,得到系列 ST 标准溶液。以背景溶液为空白,在 281 nm 处测定标准溶液的吸光度,得到标准曲线: $y=0.0615x-0.0014$, $R^2=0.9993$, 如图 2 所示。

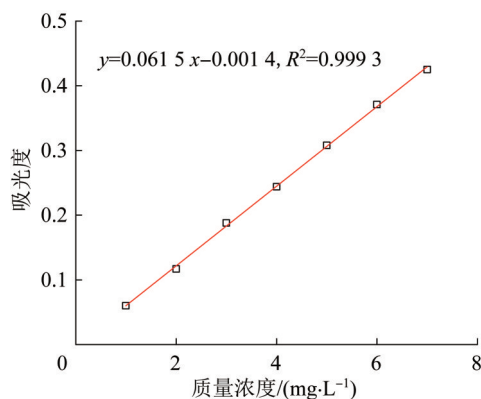


图 2 ST 的标准曲线

Fig. 2 Standard curve of sulfathiazole

1.4 吸附实验

在 3 个装有 25 mL ST 溶液 (5 mg/L, pH 为 5, 0.01 mol/L $CaCl_2$ 溶液作溶剂) 的 50 mL 锥形瓶中,分别加入 0.05 g MCS-1、MCS-2、MCS-3,于 25 °C、200 r/min 恒温振荡器内振荡 2 h,用 0.45 μ m 滤膜过滤后,用紫

外分光光度计在 281 nm 处测定吸光度,由标准曲线计算吸附后溶液中 ST 的浓度。以 25 mL $CaCl_2$ 背景溶液代替 ST 进行空白对照实验。

为避免光解的影响,吸附实验在避光条件下,于 25 °C、200 r/min 的恒温振荡箱中进行。吸附动力学实验中,将 0.05 g 生物炭 (MCS-1、MCS-2、MCS-3) 分别与 25 mL ST 溶液 (5.0 mg/L, pH 为 5) 混合,在不同吸附时间取样并离心过滤,于 281 nm 处测定滤液中的 ST 浓度。吸附热力学实验中,将 0.05 g 生物炭置于 25 mL 不同初始质量浓度 (2.0、4.0、5.0、8.0、10.0、12.0、14.0、16.0、18.0、20.0 mg/L) 的 ST 溶液中,于 25 °C、200 r/min 条件下吸附 2 h。考察生物炭投加量的影响时,在 25 mL ST (5.0 mg/L, pH 为 5) 溶液中分别加入 0.4、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、2.0、4.0、6.0、8.0 g/L 生物炭,于 25 °C、200 r/min 条件下吸附 2 h。考察 pH 的影响时,用 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 ST 溶液初始 pH 分别为 2.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、10.0、12.0,于 25 °C、200 r/min 条件下吸附 2 h。以上实验平行进行 3 次,取平均值。

1.5 数据处理

用吸附量和去除率评价生物炭对 ST 的吸附性能。用准一级动力学、准二级动力学模型、颗粒扩散和外扩散速率控制模型拟合生物炭对 ST 的吸附过程。用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合生物炭在 ST 溶液中的等温吸附行为。用热力学公式计算 ΔG 、 ΔH 、 ΔS ,确定吸附过程中体系的能量变化,判断吸附过程是否为自发吸附行为。

2 结果与讨论

2.1 表征结果

CS、MCS-1、MCS-2 和 MCS-3 的 SEM 表征结果见图 3。

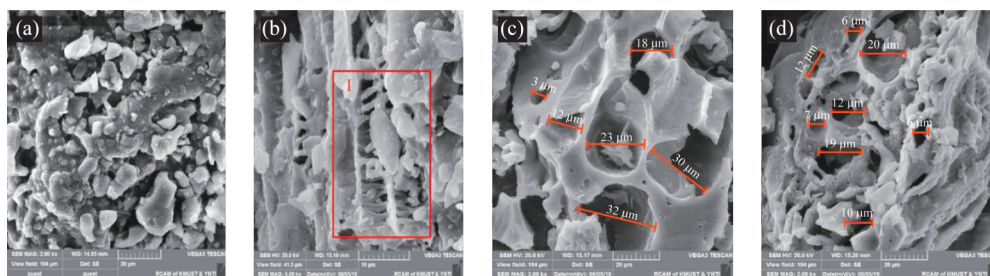


图 3 CS (a)、MCS-1 (b)、MCS-2 (c) 和 MCS-3 (d) 的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of CS (a), MCS-1 (b), MCS-2 (c) and MCS-3 (d)

由图3可见,咖啡果壳粉末CS没有明显的孔隙结构,其表面有大小不一的块状堆积,比表面积为 $0.276 \text{ m}^2/\text{g}$ 。生物炭MCS-1、MCS-2、MCS-3均有明显的多层孔隙结构,表面粗糙、凹凸不平,比表面积分别为 0.931 、 19.959 、 $3.038 \text{ m}^2/\text{g}$ 。其中未改性的生物炭MCS-1呈现肋骨状的孔道结构(区域1),同时有尺寸为 $2\sim 10 \mu\text{m}$ 的结块堆积在孔道上方,分析认为可能是冷却过程中因材料薄厚不均而导致坍塌现象发生;相比MCS-1,MCS-2和MCS-3具有更发达的孔道结构,且形状为圆形,应为酸碱处理改变了生物炭表面含氧官能团的数量和性质,从而改变其表面结构^[8]。MCS-2的孔径尺寸集中在约 $15 \mu\text{m}$,高于MCS-3的孔径尺寸(约 $10 \mu\text{m}$)。

表1为各材料的比表面积和孔结构参数。

表1 生物炭的结构特征

项目	BET比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
CS	0.276	6.45×10^{-4}	0.001	7.33
MCS-1	0.931	4.07×10^{-3}	0.003	17.47
MCS-2	19.959	3.66×10^{-2}	0.031	9.35
MSC-3	3.038	3.74×10^{-3}	0.006	10.18

由表1可见,酸碱改性后的生物炭(MCS-2、MCS-3)的比表面积、总孔容积、微孔体积和平均孔径均有所增加。其中,碱改性生物炭MCS-2的比表面积、总孔容积和微孔体积增加得最多,这是由于化学浸渍过程中KOH对生物炭存在蚀刻作用,改变了碳骨架的结构,内部孔道被打通形成微孔,从而增加生物炭的比表面积和孔体积^[8]。

表2为生物炭的表面元素含量分布情况。

表2 生物炭表面元素含量分布

生物炭	质量分数/%										O/C
	C	O	Na	Mg	Si	P	S	Cl	K	Ca	
MCS-1	39.01	33.21	—	0.64	0.22	—	—	1.34	25.58	—	0.85
MCS-2	64.02	21.16	0.44	1.91	—	0.94	—	0.8	7.79	2.76	0.33
MCS-3	70.16	23.81	—	0.88	—	0.13	0.61	0.9	0.84	2.66	0.34

由表2可知,酸碱改性后MCS-2和MCS-3的含碳量明显提高,极性指数O/C降低60%以上,表明酸碱改性后咖啡果壳生物炭表面的含氧官能团减少,极性降低^[9-10]。

根据MCS-1、MCS-2和MCS-3的红外光谱表征结果,得知3种生物炭在 1575 、 1373 cm^{-1} 附近均有吸收峰,可分别归属于 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动^[8],但MCS-2在 1373 cm^{-1} 附近的峰有所减弱。 1113 cm^{-1} 附近为 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动^[10],MCS-1和MCS-2在此处均有吸收,而MCS-3在此处的吸收减弱。此外, $801\sim 868 \text{ cm}^{-1}$ 处为芳环中 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动^[11],MCS-1在 868 、 801 cm^{-1} 吸收较弱,但在 840 cm^{-1} 处存在吸收峰,而MCS-2和MCS-3在 840 cm^{-1} 处无吸收峰。3种生物炭在 737 cm^{-1} 处的峰由芳环 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动产生^[12]。可见3种生物炭的吸收峰基本相同,但由于酸碱改性作用,MCS-2和MCS-3表面的含氧官能团有所减少,极性降低,具有更多的芳香结构。

2.2 吸附性能比较

按1.4方法对比了3种生物炭对ST的吸附情况,结果如表3所示。

表3 3种生物炭对ST的吸附情况

生物炭	MCS-1	MCS-2	MCS-3
吸附量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.74 ± 0.045	0.85 ± 0.061	0.39 ± 0.012

由表3可知,在相同的吸附条件下,碱改性生物炭MCS-2对ST的吸附能力更强,这是由于KOH溶液的蚀刻作用改变了碳骨架结构,比表面积、总孔容积和微孔体积均有增加,因此吸附能力增强。酸改性生物炭MCS-3的比表面积虽然也相对增加,但总孔容积和微孔体积降低,故吸附能力减弱。

2.3 吸附条件的确定

2.3.1 吸附时间的影响

25°C 、溶液pH为5.0、转速为 200 r/min 、生物炭投加量为 0.05 g 时,吸附时间对ST吸附效果的影响如图4(a)所示。

由图4(a)可见,前 0.5 h 各生物炭对ST的吸附量迅速增加, 0.5 h 后增速趋于平稳, 2.0 h 后吸附基本达到平衡。快速吸附阶段是由于生物炭刚接触ST时表面的位点较多,且被快速占据,随着时间的延长,生物炭表面有效吸附位点逐渐减少,表面吸附逐渐达到饱和,ST分子向生物炭内部迁移,吸附速率降低,吸附趋于稳定^[13]。MCS-2对ST的平衡吸附量为 1.19 mg/g ,高于MCS-1(0.85 mg/g)和MCS-2(0.48 mg/g),原因可能在于KOH改善了生物炭的孔道结构,使表面吸附位点增加。

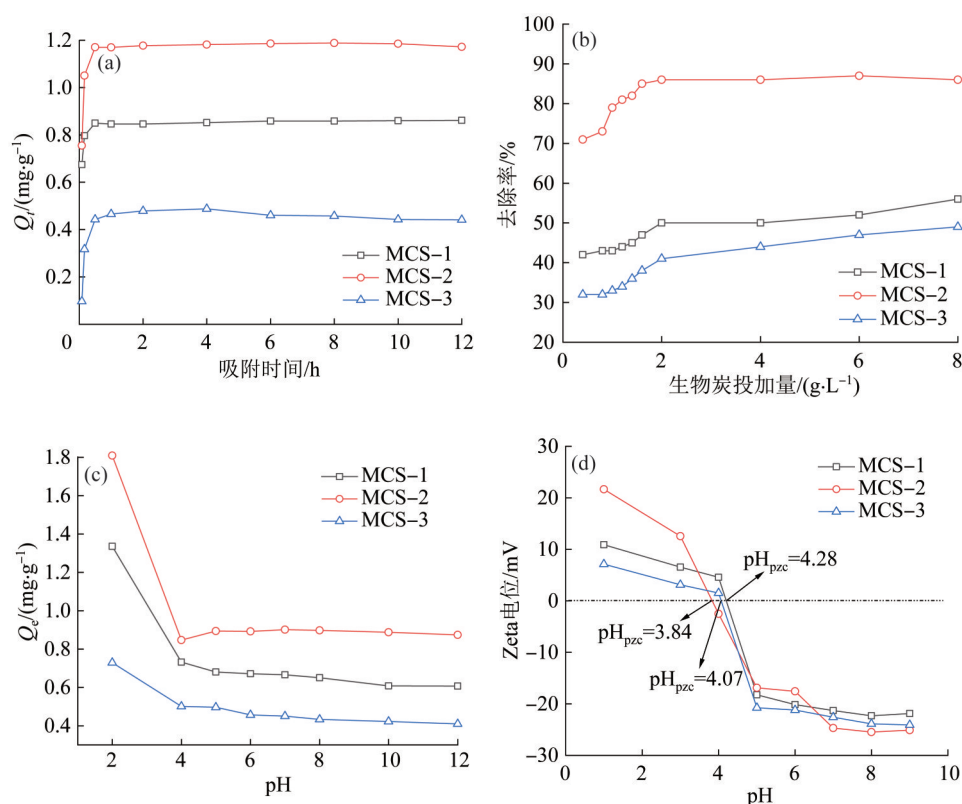


图4 各因素对吸附效果的影响及Zeta电位变化情况

Fig. 4 Effect of factors on adsorption effect and change of Zeta potential

2.3.2 生物炭投加量的影响

生物炭投加量对ST吸附效果的影响如图4(b)所示。可见3种生物炭对ST的吸附效果由高到低依次为 MCS-2>MCS-1>MCS-3;投加量为0.4~2 g/L时,MCS-1、MCS-2和MCS-3对ST的去除率分别从42.23%增至50.34%,71.12%增至86.78%,32.56%增至41.77%,MCS-2对ST的吸附效果明显优于MCS-1和MCS-3。表明碱改性提高了咖啡果壳生物炭对ST的吸附能力,酸改性则降低了生物炭对ST的吸附能力。当生物炭投加量>2 g/L后,对ST的去除率趋于稳定。随着生物炭投加量的增加,吸附位点总体增多,但吸附质的量一定,因此去除率达到一定值后增加缓慢^[4]。3种生物炭的最佳投加量均为2 g/L。

2.3.3 pH的影响

溶液pH在2.0~11.0时,MCS-1、MCS-2、MCS-3对ST的吸附情况如图4(c)所示。3种生物炭对ST的吸附量呈现相同的变化规律:pH在2.0~4.0范围内增加时,生物炭对ST的吸附量均迅速降低,分别从

1.35 mg/g降至0.61 mg/g,1.81 mg/g降至0.91 mg/g,0.73 mg/g降至0.41 mg/g,说明这3种生物炭在酸性环境中可更有效地去除ST;随着pH由4.0增至12.0,生物炭对ST的吸附量降低较平缓。

pH会影响吸附质的溶解度,并改变其在溶液中的存在形式。ST为离子型有机物,其 pK_a 分别为2.2、7.24。当溶液pH<2.2时,ST主要以阳离子形态存在;当溶液pH在2.2~7.24时,随着溶液pH的增加,ST的阳离子形态逐渐减少,中性分子态增多;当溶液pH>7.24时,ST主要以阴离子形态存在^[14]。图4(d)的Zeta电位变化情况表明,MCS-1、MCS-2、MCS-3的 pH_{pzc} 分别为4.28、3.84、4.07,当溶液pH< pH_{pzc} 时,3种生物炭表面带正电荷,溶液pH> pH_{pzc} 时,3种生物炭表面带负电荷。pH为2时,生物炭表面带正电荷,而ST分子以阳离子形式存在,生物炭和ST之间存在静电斥力,但对ST的吸附量仍然最大,说明生物炭与ST分子间存在其他相互作用(氢键、阳离子- π 和 π - π EDA作用^[15])。当4.28<pH<12时,ST的中性分子形式占主导,此时生物炭表面均

带负电荷,与ST之间的静电引力和静电斥力达到最小,因此pH为4~12时,MCS-1、MCS-2、MCS-3对ST的吸附量基本平衡。

2.4 吸附动力学

准一级动力学、准二级动力学、颗粒内扩散模型对数据的拟合结果见图5、表4。

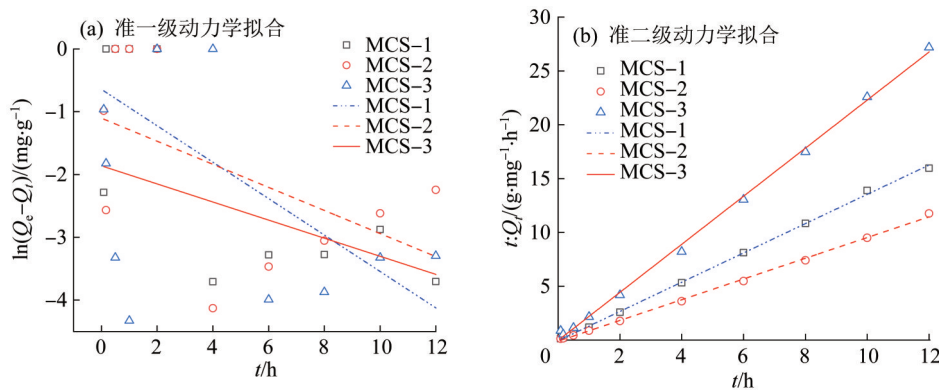


图5 ST在生物炭上的吸附动力学拟合曲线

Fig. 5 Kinetic fitting curves for the adsorption of ST on biochar

表4 准一级、准二级动力学拟合参数

生物炭	$q_{e,exp}/(mg\cdot g^{-1})$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		k_1/h^{-1}	$q_e/(mg\cdot g^{-1})$	R^2	$k_2/(g\cdot mg^{-1}\cdot h^{-1})$	$q_e/(mg\cdot g^{-1})$	R^2
MCS-1	0.77	0.290 1	0.44	0.565 6	130.297 4	0.74	0.999 3
MCS-2	1.12	0.183 7	0.10	0.273 1	26.934 4	1.04	0.998 6
MCS-3	0.47	0.144 1	0.62	0.145 8	8.689 4	0.45	0.998 2

由表4可见,MCS-1、MCS-2和MCS-3的准二级动力学模型相关系数(R^2)分别为0.999 3、0.998 6、0.998 2,高于准一级动力学模型的相关系数(0.565 6、0.273 1、0.145 8)。MCS-1、MCS-2和MCS-3的准二级动力学模型的 $q_{e,cal}$ 分别为0.74、1.04、0.45 mg/g,而准一级动力学模型的 $q_{e,cal}$ 分别为0.44、0.10、0.62 mg/g,准二级动力学模型较准一级动力学模型更接近实验值

$q_{e,exp}$ (0.77、1.12、0.47 mg/g)。准二级动力学可更好地拟合3种生物炭对ST的吸附过程。通常准二级动力学模型可以描述孔填充、共价键形成和电子交换等作用,可见3种生物炭对ST的吸附主要受物理化学作用的控制^[16]。

采用颗粒内扩散模型进一步讨论ST在3种生物炭上的吸附机理和限速步骤,结果见图6(a)、表5。

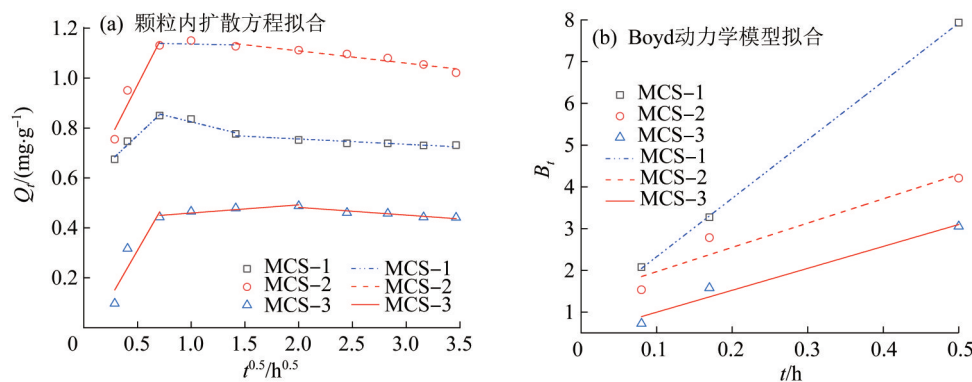


图6 ST在生物炭上的颗粒扩散方程和Boyd模型拟合

Fig. 6 Particle diffusion equation and Boyd model for ST on biochar

表5 颗粒扩散方程拟合参数

Table 5 Fitting parameters of particle diffusion equation

生物炭	$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
MCS-1	0.402	0.568	0.979 4	-0.106	0.931	0.940 3	-0.021	0.799	0.876 1
MCS-2	0.842	0.551	0.930 4	-0.008	1.144	0.891 6	-0.049	1.207	0.921 3
MCS-3	0.748	-0.065	0.849 0	0.033	0.427	0.878 8	-0.031	0.544	0.904 6

由图 6(a)可见, MCS-1、MCS-2 和 MCS-3 对 ST 的吸附分为 3 个线性区域。根据表 5 的线性拟合结果, 在第 1 个线性拟合过程中, MCS-1、MCS-2 和 MCS-3 吸附 ST 的颗粒扩散模型的 $K_{\text{id}1}$ 分别为 0.402、0.842、0.748, 没有经过原点, 表明 3 种生物炭对 ST 的吸附速率可能受到膜扩散或膜扩散与颗粒内扩散同时控制。为进一步验证实际控制步骤, 用 Boyd 模型(外扩散速率控制模型)对颗粒内扩散的第 1 阶段区域进行拟合, 结果如图 6(b)、表 6 所示。3 种生物炭的 Boyd 模型线性拟合区域的截距分别为 0.926、1.385、0.471, 没有通过原点, 表明其对 ST 的吸附速率主要受薄膜扩散控制。

表6 Boyd 动力学模型参数(25 °C)

Table 6 Boyd kinetic model parameters at 25 °C

生物炭	Boyd 方程		
	截距	斜率	R^2
MCS-1	0.926	14.006	0.999 9
MCS-2	1.385	5.823	0.924 1
MCS-3	0.471	5.254	0.972 6

2.5 等温吸附

用吸附等温线描述吸附容量与平衡质量浓度之间的关系, 以及吸附质在生物炭上的分布情况, 从而揭示吸附特性。采用 Langmuir 和 Freundlich 模型探究 3 种生物炭材料对 ST 的吸附行为, 其中 Langmuir 模型是基于吸附剂表面的活性位点为均匀分布, 且为表面单层吸附的假设而得到^[17], Freundlich 模型则是经验式, 用于描述表面不均匀的多层吸附^[18]。拟合结果见图 7 和表 7。

由表 7 可见, 3 种生物炭对 ST 的吸附更符合 Freundlich 等温吸附模型, 因此其对 ST 的吸附过程可能是多层异质吸附^[10]。在 Freundlich 模型中, K_F 值越大, 吸附能力越强, 3 种生物炭的 K_F 值由大到小依次为 MCS-2>MCS-1>MCS-3。由图 7(a)可见, 生物炭对 ST 的吸附能力由大到小依次为 MCS-2>MCS-1>MCS-3。 $1/n$ 可反映吸附作用的强度, 当

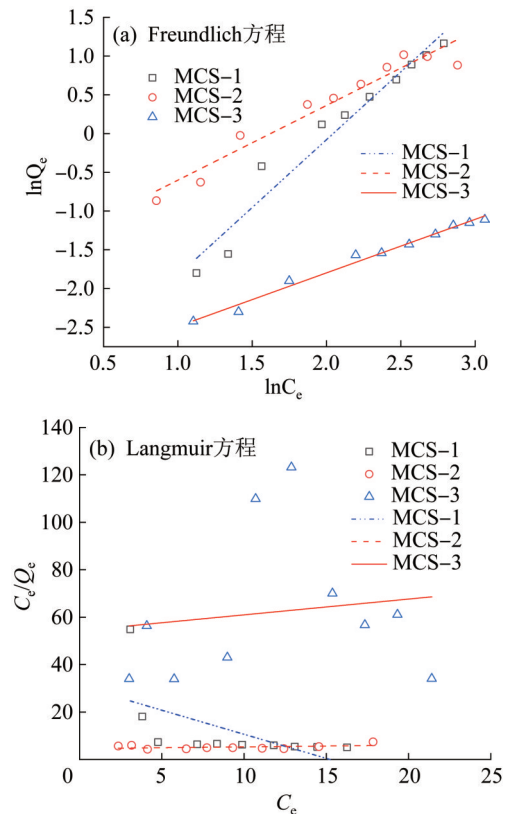


图7 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合

Fig. 7 Fitting of Langmuir and Freundlich models

表7 生物炭吸附 ST 的等温模型参数

Table 7 Isothermal model parameters of biochar adsorption ST

生物炭	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	R^2
MCS-1	-0.492	-62.84	0.364	0.028	0.691	0.987
MCS-2	13.889	0.329	0.154	0.209	0.904	0.940
MCS-3	1.502	36.159	0.019	0.022	1.751	0.957

$0.1 < 1/n < 1$ 时容易吸附, MCS-2 和 MCS-1 吸附 ST 的 $1/n$ 介于 0.1~1, 表明吸附容易进行。等温吸附拟合结果表明, KOH 改性明显增强了咖啡果壳生物炭对 ST 的吸附能力, H_2SO_4 改性反而降低了咖啡果壳生物炭对 ST 的吸附能力。这是因为碱处理后 MCS-2 具有更大的比表面积、总孔体积和微孔体积, 对于酸

处理后的 MCS-3,其比表面积是 MCS-1 的 3 倍,但总孔体积有所降低。

2.6 吸附热力学

通过热力学分析吸附过程的驱动力和方向^[19],相关参数如表 8 所示。

表 8 生物炭吸附 ST 的热力学参数

Table 8 Thermodynamic parameters of biochar adsorption ST

生物炭	T/K	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
MCS-1	288.15	-4.787		
	298.15	-5.235	-4.198	0.002
	308.15	-5.133		
MCS-2	288.15	-10.372		
	298.15	-11.231	-9.783	0.004
	308.15	-12.965		
MCS-3	288.15	-4.194		
	298.15	-4.926	-3.606	0.003
	308.15	-4.771		

由表 8 可见,不同温度下,3 种生物炭吸附 ST 的 ΔG 均为负值,说明吸附是自发进行。吸附过程中 ΔH 均为负值,表明 ST 在 3 种生物炭上的吸附为放热过程。 $|\Delta H| < 40 \text{ kJ/mol}$,表明 3 种生物炭对 ST 的吸附主要为物理吸附,吸附作用主要是氢键、范德华力及偶极矩力^[20]。生物炭对 ST 的吸附过程中 ΔS 均为正值,表明该吸附过程不可逆^[19]。比较 3 种生物炭的热力学参数 $|\Delta G|$ 、 $|\Delta H|$ 、 $|\Delta S|$,可见 MCS-2>MCS-1>MCS-3,且随着吸附温度的升高,MCS-2 的 $|\Delta G|$ 较 MCS-1 和 MCS-2 增加得更显著 ($P < 0.05$),表明 MCS-2 对 ST 的吸附反应比 MCS-1 和 MCS-2 更强烈,吸附过程自发性更强,使得相同吸附条件下 MCS-2 的吸附量较大^[20]。

3 结论

(1) 3 种生物炭对 ST 的吸附在 2 h 达到平衡。准二级动力学方程能够更好地描述 3 种生物炭对 ST 的吸附行为。上述生物炭对 ST 的吸附主要受薄膜扩散控制。溶液 pH 为 2 时,生物炭对 ST 的吸附量最高,在酸性环境中可以更有效地去除 ST。当溶液 pH 为 4~12 时,溶液 pH 对吸附效果的影响不显著。

(2) Freundlich 能更好地拟合 3 种生物炭对 ST 的吸附过程,为表面不均匀的多层吸附。MCS-1、MCS-2 和 MCS-3 对 ST 的最大吸附量分别为 0.77、1.12、0.47 mg/g。KOH 改性后,生物炭具有更发达的空隙结构,比表面积、总孔体积均有所增加,因此相

较 MCS-1 和 MCS-3, MCS-2 对 ST 有更好的吸附能力。热力学参数表明,3 种生物炭对 ST 的吸附均为不可逆的自发放热过程。

(3) 酸碱改性后得到的 2 种生物炭(MCS-2 和 MCS-3)的比表面积均增大,其中 KOH 改性生物炭 MCS-2 的比表面积增加得最多,且具有更发达的孔道结构。改性后 MCS-2 和 MCS-3 表面含氧官能团减少,极性降低,具有更多芳香结构。

参考文献

- [1] BARAN W, ADAMEK E, ZIEMIANSKA J, et al. Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 196: 1-15.
- [2] 王佳豪, 许锴, 刘康乐, 等. 水中磺胺类抗生素去除技术的研究进展[J]. 应用化工, 2020, 49(7): 1813-1818.
WANG Jiahao, XU Kai, LIU Kangle, et al. Research progress in removal of sulfonamides (SAs) in water[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(7): 1813-1818.
- [5] PEIRIS C, GUNATILAKE S R, MLSNA T E, et al. Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: A critical review[J]. Bioresource Technology, 2017, 246(1): 150-159.
- [4] 李蕊宁, 王兆伟, 郭家磊, 等. 酸碱改性生物炭对水中磺胺噻唑的吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(11): 4119-4128.
LI Ruining, WANG Zhaowei, GUO Jialei, et al. Adsorption characteristics of sulfathiazole in aqueous solution by acid/alkali modified biochars[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(11): 4119-4128.
- [5] 胡锋平, 罗文栋, 彭小明. 改性生物炭去除水中污染物的研究进展[J]. 工业水处理, 2019, 39(4): 1-4.
HU Fengping, LUO Wendong, PENG Xiaoming, et al. Research progress in modified biochar for the removal of pollutants from water[J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(4): 1-4.
- [6] 吕宏虹, 宫艳艳, 唐景春, 等. 生物炭及其复合材料的制备与应用研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(8): 1429-1440.
LÜ Honghong, GONG Yanyan, TANG Jingchun, et al. Advances in preparation and applications of biochar and its composites[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, 34(8): 1429-1440.
- [7] 匡钰, 肖兵, 张洪波, 等. 云南咖啡初加工废弃物利用及排放情况调查[J]. 中国热带农业, 2018(5): 31-36.
KUANG Yu, XIAO Bing, ZHANG Hongbo, et al. Investigation on the utilization and discharge of Yunnan coffee primary processing waste[J]. China Tropical Agriculture, 2018(5): 31-36.
- [8] 刘寒冰, 杨兵, 薛南冬. 酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响[J]. 环境科学, 2016, 37(9): 3670-3678.
LIU Hanbing, YANG Bing, XUE Nandong. Effects of acidic and basic modification on activated carbon for adsorption of toluene[J]. Environmental Science, 2016, 37(9): 3670-3678.

- [9] CHEN H Y, LI W Y, WANG J J, et al. Adsorption of cadmium and lead ions by phosphoric acid-modified biochar generated from chicken feather: selective adsorption and influence of dissolved organic matter [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 292: 121948.
- [10] 王亮, 田伟君, 乔凯丽, 等. 改性大豆秸秆生物炭对咪唑乙烟酸的吸附[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(10): 4488-4495.
- WANG Liang, TIAN Weijun, QIAO Kaili, et al. Sorption characteristics and mechanism of imazethapyr by modified soybean straw biochar [J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(10): 4488-4495.
- [11] KWANG H K, JAE Y K, TAE S C, et al. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*) [J]. *Bioresource Technol*, 2012, 118(5): 158-162.
- [12] AHMED M B, ZHOU J L, NGO H H, et al. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 214: 836-851.
- [13] 赵志伟, 陈晨, 梁志杰, 等. 锰氧化物改性生物炭对水中四环素的强化吸附[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(1): 194-201.
- ZHAO Zhiwei, CHEN Chen, LIANG Zhijie, et al. Enhanced adsorption activity of manganese oxide-modified biochar for the removal of tetracycline from aqueous solution [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(1): 194-201.
- [14] 孔晶晶, 裴志国, 温蓓, 等. 磺胺嘧啶和磺胺噻唑在土壤中的吸附行为[J]. *环境化学*, 2008, 27(6): 736-741.
- KONG Jingjing, PEI Zhiguo, WEN Bei, et al. Adsorption of sulfadiazine and sulfathiazole by soils [J]. *Environmental Science*, 2008, 27(6): 736-741.
- [15] YANG F, ZUO W W, LIU H, et al. Ion-migration and carrier-recombination inhibition by the cation- π interaction in planar perovskite solar cells [J]. *Organic Electronics* 2019, 75: 105387.
- [16] LIU S, XU W, LIU Y, et al. Facile synthesis of Cu(II) impregnated biochar with enhanced adsorption activity for the removal of doxycycline hydrochloride from water [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 592: 546-553.
- [17] TIAN W, QIAO K, Yu H, et al. Remediation of aquaculture water in the estuarine wetlands using coal cinder-zeolite balls/reed wetland combination strategy [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 181: 261-268.
- [18] JI L L, WANG Y Q, ZHENG S R, et al. Adsorption of tetracycline and sulfamethoxazole on crop residue-derived ashes: Implication for the relative importance of black carbon to soil sorption [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13): 5580-5586.
- [19] 丁杰, 沙焕伟, 赵双阳, 等. 磁性氧化石墨烯/壳聚糖制备及其对磺胺嘧啶吸附性能研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(10): 3691-3700.
- DING Jie, SHA Huanwei, ZHAO Shuangyang, et al. Synthesis of graphene oxide/magnetite chitosan composite and adsorption performance for sulfadiazine [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(10): 3691-3700.
- [20] 张倩, 杨琛, 党志, 等. 泰乐菌素在华南地区农业土壤上的吸附动力学和热力学特性[J]. *环境科学研究*, 2010, 23(8): 1019-1024.
- ZHANG Qian, YANG Chen, DANG Zhi, et al. Sorption kinetic and thermodynamic properties of tylosin on agriculture soils in south China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23(8): 1019-1024.
-
- [作者简介] 李晓娇(1985—), 硕士, 副教授, E-mail: lixiaojiao0622@163.com。
- [收稿日期] 2023-03-11(修改稿)