

小麦秸秆生物炭吸附诺氟沙星特性

谭珍珍^{1,2}, 张学杨^{1,2}, 方 茹¹, 骆俊鹏¹, 安天一¹, 杨正武¹, 张 茹³, 贺 斌⁴

(1. 徐州工程学院环境工程学院, 江苏徐州 221018; 2. 江苏省工业污染控制与资源化重点实验室, 江苏徐州 221018; 3. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东济南 250101; 4. 山东省枣庄市市中区环保局环境监测站, 山东枣庄 277000)

[摘要] 采用孔径与比表面积分析仪、SEM、FTIR 及 Boehm 滴定对小麦秸秆生物炭(XM300、XM450、XM600)进行表征, 考察了生物炭对诺氟沙星(NOR)的吸附机制。结果表明, 随着热解温度的升高, 生物炭比表面积与孔容积增大, 孔径变小, 表面羧基、内酯基与酚羟基等酸性官能团数量减少。伪二级动力学方程和 Langmuir 等温模型更适合描述 3 种生物炭对 NOR 的吸附, 颗粒内扩散方程拟合发现生物炭对 NOR 的吸附包括快速外扩散与缓慢内扩散; XM300 对 NOR 的吸附容量最大(40.30 mg/g), 得益于低热解温度生物炭中存在大量非碳化有机质的分配作用。

[关键词] 生物炭; 诺氟沙星; 小麦秸秆; 吸附; 分配作用

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2020)01-0024-05

Adsorption property of norfloxacin on wheat stalk biochar

Tan Zhenzhen^{1,2}, Zhang Xueyang^{1,2}, Fang Ru¹, Luo Junpeng¹, An Tianyi¹, Yang Zhengwu¹, Zhang Ru³, He Bin⁴

(1. College of Environmental Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou 221018, China;
2. Jiangsu Key Laboratory of Industrial Pollution Control and Resource Reuse, Xuzhou 221018, China;
3. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Ji'nan 250101, China;
4. Environmental Monitoring Station of Shizhong District Zaozhuang, Zaozhuang 277000, China)

Abstract: The physicochemical properties of wheat stalk biochars(XM300, XM450, XM600) were characterized by pore size and specific surface area analyzer, SEM, FTIR and Boehm titration, respectively. Then the adsorption mechanism of norfloxacin(NOR) on biochars were investigated. The results showed that the specific surface area and pore volume of biochars increased with increasing the pyrolysis temperature, while the pore size and the amounts of acidic groups such as carboxylic, lactone and phenolic hydroxyl groups decreased. The pseudo-second-order kinetics equation and Langmuir model were more suitable to describe the adsorption of NOR on biochars. The fitting results of Intra-particle diffusion model showed that there were two separate stages in sorption process: fast external diffusion and slow inter-particle diffusion. The XM300 had the highest adsorption capacity of 40.30 mg/g, which was mainly attributed to that the non-carbonized organic matter in the low pyrolysis biochar can capture norfloxacin in the manner of partition.

Key words: biochar; norfloxacin; wheat stalk; adsorption; partition

诺氟沙星(NOR)是一种人工合成的高效广谱抗菌药, 被广泛应用于人和动物的细菌感染治疗^[1], 所摄入的 NOR 中约 50% 不能被人 and 动物吸收, 最终只能以排泄物的形式进入环境^[2], 导致了环境中致病菌的耐药性增强, 对人类健康造成了安全隐患^[3]。近年来, 在水体、土壤等介质中频繁地检出残存的

NOR, 引起了人们的广泛关注^[4], 如何高效去除 NOR 等抗生素成为水污染治理领域中亟待解决的问题。

生物炭因其在土壤改良、碳固定和吸附去除重金属、有机污染物等方面的潜在优势, 已成为污染治理与环境修复领域的研究焦点^[5-6]。生物质原材料来源广泛, 常见的有农作物残余物、木材废料、活性污

[基金项目] 国家自然科学基金项目(41807368); 江苏省高等学校自然科学研究重大项目(18KJA610003); 徐州市科技计划项目(KC18150); 徐州工程学院培育项目(XKY2017121)

泥等^[7]。小麦秸秆资源丰富、价格低廉,将其制成生物炭不仅可以获得比表面积大且孔隙发达的吸附剂,还可同时实现秸秆的资源化利用^[8],而目前对小麦秸秆生物炭吸附水中抗生素的研究鲜有报道。

本研究以小麦秸秆制备生物炭,采用孔径与比表面积分析仪、SEM 和 FTIR 等研究了不同热解温度所制备生物炭的结构与性质,研究了小麦秸秆生物炭对水中 NOR 的吸附性能及吸附机制,以期为水中抗生素的去除提供一种有效的方法。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

小麦秸秆取自江苏省徐州市农田。HCl、NaOH 为分析纯,KBr 光学纯,国药集团;NOR 纯度>95%,北京泰泽嘉业科技发展有限公司;Nicolet iS10 傅立叶变换红外光谱仪,美国尼高力仪器公司;Kubo X1000 孔径与比表面积分析仪,北京彼奥德电子技术有限公司;FEI Inspect S50 扫描电子显微镜,美国赛默飞科技;L6S 紫外分光光度计,上海精科紫外分光光度计。

1.2 实验方法

1.2.1 生物炭的制备

将小麦秸秆浸泡洗净后,剪至 1 cm 长并置于鼓风干燥箱中,于 105 ℃干燥 24 h 后移入管式炉,在 50 mL/min,N₂ 保护下分别于 300、450、600 ℃热解 2 h,所得生物炭分别标记为 XM300、XM450、XM600。生物炭在实验前用去离子水清洗至 pH 稳定,干燥后过 40 目(0.425 mm)~100 目(0.150 mm)筛,取中间粒径进行吸附实验。

1.2.2 动力学与吸附等温实验

参考文献^[7]进行动力学与吸附等温实验,其中

吸附动力学实验 NOR 质量浓度为 20 mg/L,吸附温度为 25 ℃;吸附等温实验 NOR 质量浓度分别为 1、2、3、5、8、10、15、20 mg/L,吸附温度分别为 278、288、298、308、318 K,吸附时间为 24 h。

1.3 分析方法

采用 SEM 对生物炭表面形态进行表征;采用孔径与比表面积分析仪在 77 K 下对生物炭进行氮吸附-脱附测试,根据多点 BET 法计算了总比表面积、采用 BJH 法计算总孔体积及孔径;采用傅立叶变换红外光谱仪定性分析生物炭的表面基团,并采用 Boehm 滴定法定量测定生物炭表面酸性官能团含量^[9];采用紫外分光光度计在 273 nm 处测定吸光度,得到 NOR 的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 生物炭表征

不同热解温度下制备生物炭的 SEM 见图 1。

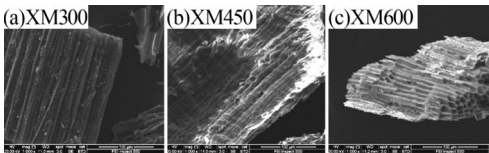


图1 生物炭 SEM

由图 1 可知,由于受原材料的影响,生物炭均具有层状结构,且存在基本孔隙。随着热解温度的升高,秸秆中半纤维素、纤维素、木质素先后被分解碳化,所得生物炭的孔隙增多。此外,低热解温度制备的 XM300 表面较为光滑规则,随热解温度的升高,XM600 表面变得粗糙不规则,并出现了破损与凹陷,这些缺陷结构将增大其比表面积和孔容积,从而更有利于生物炭吸附性能的提高。

小麦秸秆生物炭的理化特征参数见表 1。

表 1 小麦秸秆生物炭理化特征

生物炭种类	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容积/(cm ³ ·g ⁻¹)	最可几直径/nm	产率/%	羧基/(mmol·g ⁻¹)	内酯基/(mmol·g ⁻¹)	酚羟基/(mmol·g ⁻¹)	酸总量
XM300	2.4	0.038 6	30.21	40.3	0.52	1.06	0.38	1.96
XM450	28.2	0.040 9	3.92	32.1	0.23	1.15	0.34	1.72
XM600	132.3	0.103 2	2.34	30.3	0.08	0.69	0.32	1.09

由表 1 可知,随着热解温度的升高,生物炭产率逐渐降低,这主要与生物质组成中纤维素、半纤维素及木质素热稳定性各不相同有关^[10];生物炭的比表面积与孔容积均随着热解温度的升高而增大,这是由于低热解温度制备的 XM300 中有机组分分解不彻底,形成的孔隙较少,当温度升高至 600 ℃时,大量的有机质分解为生物油与合成气而逸出,导致孔隙大量产生,因此 XM600 的比表面积、孔容积分别急增

至 132.3 m²/g、0.103 2 cm³/g。XM600 的比表面积略高于 500 ℃热解制备的芦苇基生物炭(125.04 m²/g)^[11]和 600 ℃热解制备的水稻秸秆生物炭(89.35 m²/g)^[12]。此外,生物炭的最可几直径随着热解温度的升高由 30.21 nm 减小至 2.34 nm,表明热解温度对生物炭的孔径尺寸有较大影响。

考察生物炭的孔径分布,结果表明:随着热解温度的升高,生物炭孔径逐渐变小,XM300 含有较多的

介孔与大孔,而 XM600 含有较多的微孔与介孔,这与玉米秸秆生物炭的制备结果相一致^[7]。随着热解温度的升高,生物炭表面羧基、内酯基与酚羟基等酸性官能团含量逐渐减少,表面酸性官能团总量逐渐降低。

小麦秸秆生物炭的 FTIR 见图 2。

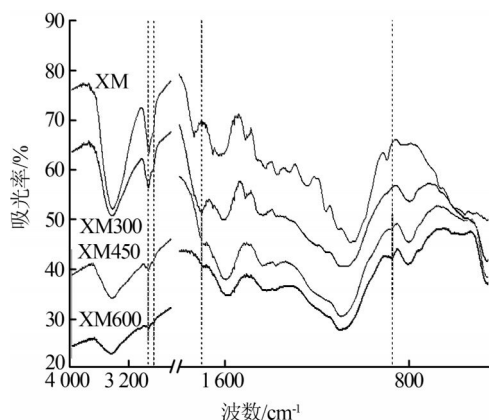


图 2 小麦秸秆生物炭的 FTIR

表 2 小麦秸秆生物炭吸附 NOR 的动力学模型参数

样品	伪一级动力学			伪二级动力学			$Q/(mg \cdot g^{-1})$
	$q/(mg \cdot g^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$q/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2	
XM300	34.282	0.016 9	0.927 5	37.166	0.000 6	0.978 9	40.120
XM450	31.141	0.018 1	0.944 4	33.452	0.000 8	0.983 5	33.379
XM600	28.283	0.024 2	0.922 2	30.635	0.001 1	0.974 1	30.567

由表 2 可知,伪二级动力学拟合的平衡吸附容量(q_e)更接近实验吸附容量(Q),且伪二级动力学拟合的相关系数($R^2>0.974 1$)均大于伪一级动力学的($R^2>0.944 4$)。因此,伪二级动力学方程能更好地描述生物炭对 NOR 的吸附过程,由此表明生物炭对 NOR 的吸附过程受多个因素影响,即吸附过程不仅受扩散步骤的控制,还受电子共用或电子转移有关的化学吸附控制^[5]。

颗粒内扩散方程的拟合结果见表 3。

表 3 小麦秸秆生物炭吸附 NOR 的颗粒内扩散拟合参数

样品	阶段	$K_{ip}/(mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0.5})$	$C/(mg \cdot g^{-1})$	R^2
XM300	第 1 阶段	25.65	-3.83	0.982 4
	第 2 阶段	5.87	16.17	0.950 1
	第 3 阶段	0.93	33.54	0.991 5
XM450	第 1 阶段	28.80	-5.90	0.993 8
	第 2 阶段	14.06	3.80	0.990 9
	第 3 阶段	1.51	25.84	0.913 7
XM600	第 1 阶段	29.39	-6.10	0.964 6
	第 2 阶段	8.35	9.66	0.974 2
	第 3 阶段	0.06	30.21	0.856 1

由表 3 可知,整个吸附过程可分为 3 个线性阶段:第 1 阶段(XM300、XM450 和 XM600 分别为 0~1.00 h、0~0.31 h 和 0~0.29 h)为 NOR 跨水膜扩散到生物炭表面的外扩散阶段,反映颗粒周围水膜的扩散速率;第 2 阶段(1.00~12.25 h、0.31~3.51 h 和 0.29~

由图 2 可知,在 2 926 cm^{-1} 与 2 851 cm^{-1} 处的吸收峰是由烷烃中甲基($-CH_3$)与亚甲基($-CH_2$)的 C—H 伸缩振动引起,随着热解温度的升高,生物炭中纤维素、半纤维素等有机质分解,表面烷基基团 C—H 振动吸收峰逐渐减弱,表明生物炭的芳香性增强^[13]。此外,876 cm^{-1} 处吸收峰为芳环 C—H 弯曲振动,随着热解温度升高该峰强度增加,进一步表明生物炭的芳香化程度增加。1 710 cm^{-1} 附近是羧基、羰基、内酯基中 C=O 伸缩振动产生的吸收峰,文献[14]表明,羧基与内酯基中 C=O 分解为 CO_2 的温度为 250~400 $^{\circ}C$,因此,随着热解温度的升高生物炭上该峰强度减弱并消失,可能是由于 C=O 键断裂形成 CO 或 CO_2 导致。

2.2 吸附动力学

为探究生物炭吸附 NOR 的具体步骤和吸附机理,伪一级动力学、伪二级动力学拟合结果见表 2。

5.06 h)为 NOR 在生物炭孔隙内的内扩散阶段,反映颗粒内扩散速率;第 3 阶段(12.25~30.00 h、3.51~30.00 h、5.06~30.00 h)为生物炭对 NOR 吸附容量趋于平衡的吸附平衡阶段。观察拟合结果发现,3 种生物炭的 3 个阶段的直线均不通过坐标原点,表明颗粒内扩散作用并非吸附过程的唯一限速步骤,吸附过程还受其他过程的共同影响,这与伪二级动力学拟合的结论相一致。 K_{ip} 反映颗粒的扩散速率,第 1 阶段的 K_{ip} 明显高于第 2 阶段,表明外扩散速率远大于颗粒内扩散速率。此外,在第 1 阶段,随着热解温度的升高, K_{ip} 逐渐增大,表明 NOR 更易于透过水膜到达高热解温度所得生物炭的表面;在第 2 阶段, XM450 具有明显高于 XM300 与 XM600 的扩散速率,这可能与它具有较多的介孔、微孔,而大孔数量相对较少有关。

吸附达到平衡后,3 种生物炭对 NOR 的吸附量: $q_{XM300}(38.47 mg/g)>q_{XM450}(33.38 mg/g)>q_{XM600}(30.57 mg/g)$,说明不同热解温度对生物炭吸附 NOR 的性能有显著影响。热解温度越高,生物炭的碳化程度越高,脱烷基以及芳香化缩聚反应越剧烈,生物炭孔隙结构越发达。但是,生物炭的吸附能力主要与其疏水性、脂肪性以及芳香性有关^[8]。虽然 XM600 的微孔数量多且具有较丰富的孔隙结构,但是热解温度越高,羟基、

羧基等含氧官能团也会逐渐减少,进而降低生物炭的吸附效率^[15]。XM300 的比表面积和孔隙率均较低,但低温制备的生物炭存在较多未被热解碳化的有机质成分和更为丰富的表面官能团,而非碳化有机质与表面基团均有利于提高其对 NOR 的吸附能力。文献[14]报道了非碳化有机质对有机物的分配机制,并发现低温热解生物炭对萘、硝基苯、间二硝基苯、环己烷、丙酮等有机物的吸附量高于较高温热解炭,这一结论与本研究生物炭吸附抗生素的结果相一致。

2.3 等温吸附过程

分别采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型对实验结果进行拟合,结果见图 3,拟合参数见表4。

由图 3、表 4 可知,Langmuir 和 Freundlich 均能较好地拟合生物炭对 NOR 的吸附过程,但 Langmuir 拟合结果($R^2>0.967\ 9$)优于 Freundlich($R^2>0.931\ 9$),因此 Langmuir 能更好地描述生物炭对 NOR 的吸附过程,说明该吸附过程更倾向于单分子层吸附。3 种生物炭对 NOR 的吸附容量均随平衡浓度的增加而增大,当平衡浓度增加至一定值时,吸附容量的增加趋势趋于平缓,且生物炭的吸附容量与吸附温度呈正相关。分析原因为 NOR 质量浓度较低时,生物炭表面的吸附位点和活性基团较充足,吸附速率较快,随着 NOR 质量浓度的增加,吸附位点和活性基团数量减少并逐渐饱和,使得吸附容量的增加速度减缓。此外,在相同的吸附条件下,XM300、XM450、XM600 的饱和和吸附量(q_0)的变化趋势与吸附动力学基本一致。

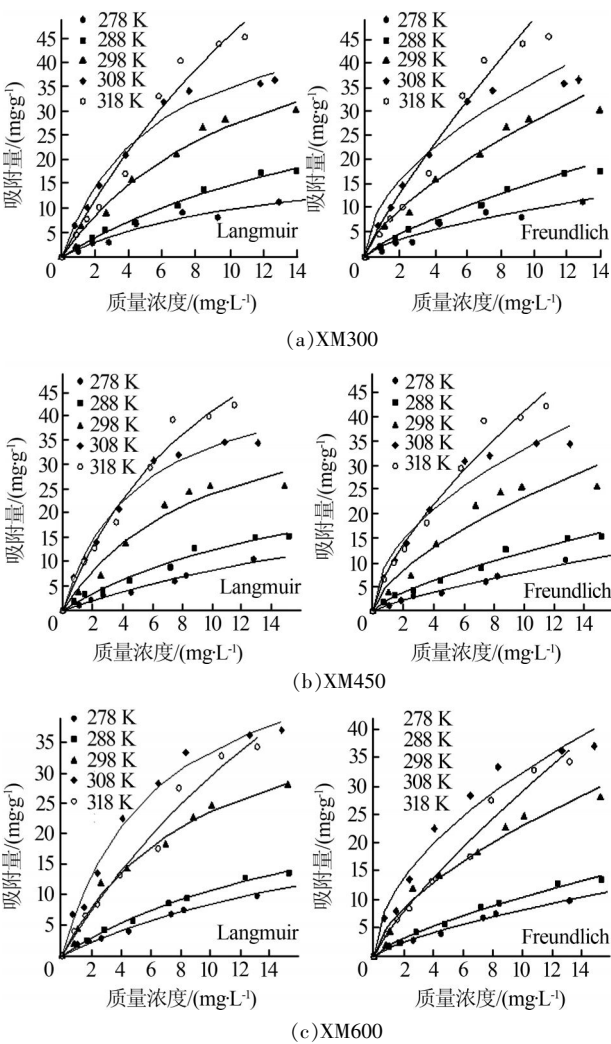


图3 小麦秸秆生物炭吸附 NOR 的等温吸附拟合曲线

表 4 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数

碳材料	温度/K	Langmuir			Freundlich		
		$q_0/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	n	R^2
XM300	278	21.64	0.083 7	0.969 5	2.138 4	1.546 8	0.957 4
	288	45.12	0.049 2	0.991 1	2.591 4	1.331 7	0.988 9
	298	58.40	0.087 3	0.984 2	5.718 4	1.490 2	0.967 7
	308	54.54	0.183 3	0.982 3	10.372 6	1.899 8	0.953 5
	318	156.79	0.041 4	0.974 2	6.657 2	1.185 4	0.965 8
XM450	278	36.68	0.029 3	0.990 4	1.304 9	1.262 8	0.988 9
	288	35.12	0.055 2	0.982 1	2.370 8	1.408 2	0.980 3
	298	46.87	0.106 0	0.967 9	5.466 4	1.577 5	0.931 9
	308	50.63	0.212 0	0.985 6	10.455 2	1.974 8	0.959 4
	318	87.21	0.089 4	0.982 0	8.530 6	1.459 1	0.974 6
XM600	278	29.26	0.041 3	0.992 0	1.564 1	1.382 8	0.994 4
	288	31.28	0.052 6	0.995 9	1.982 9	1.380 6	0.993 0
	298	45.83	0.107 0	0.989 2	5.549 4	1.614 0	0.975 5
	308	54.83	0.158 7	0.988 5	9.561 7	1.878 0	0.965 6
	318	111.27	0.036 1	0.979 3	4.547 4	1.238 1	0.977 6

2.4 吸附热力学分析

根据不同温度下的吸附实验结果,计算吸附的吉布斯自由能(ΔG)、焓变(ΔH)和熵变(ΔS),结果见表 5。

由表 5 可知,生物炭吸附 NOR 的 $\Delta G<0$,说明该吸附过程是自发进行的,这与文献[11,16]的结论相一致,且 ΔG 随温度的增加而减小,说明升高温度有利于吸附的进行。该反应的 $\Delta H>0$,说明其为吸

表 5 小麦秸秆生物炭吸附 NOR 的热力学参数

吸附剂	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$				
			278 K	288 K	298 K	308 K	318 K
XM300	28.881 7	0.010 8	-0.887 3	-1.918 0	-3.412 0	-5.375 4	-4.432 4
XM450	38.690 2	0.014 1	-0.253 1	-1.881 6	-2.947 7	-5.505 3	-5.408 0
XM600	27.842 4	0.103 0	-0.786 3	-1.233 7	-3.257 9	-5.153 7	-3.866 6

热反应，因此升高温度有利于生物炭对 NOR 的吸附，这与 2.3 中等温吸附结果一致。此外，吸附反应的 $\Delta S>0$ ，表明生物炭吸附 NOR 反应是熵增加的过程，固液界面上物质的混乱度增大。

3 结论

(1)随热解温度的升高，生物炭比表面积与孔容积增大而孔径减小，生物炭表面含氧官能团减少。

(2)3 种生物炭对 NOR 吸附过程符合伪二级动力学方程，表明吸附过程受 2 种以上因素共同影响；生物炭对 NOR 的吸附过程包括快速外扩散与缓慢内扩散 2 个过程。

(3)Langmuir 等温吸附模型对吸附的拟合结果更优，表明该吸附过程更倾向于单分子层吸附。

(4)吸附热力学研究表明，该吸附过程是一种可自发进行的($\Delta G<0$)吸热反应($\Delta H>0$)。

(5)低热解温度制备的生物炭 XM300 对 NOR 的吸附容量更大(40.30 mg/g)，其吸附主要是利用生物炭中非碳化有机质的分配机制。

参考文献

[1] Lavaee P, Danesh N M, Ramezani M, et al. Colorimetric aptamer based assay for the determination of fluoroquinolones by triggering the reduction-catalyzing activity of gold nanoparticles[J]. Microchimica Acta, 2017(7): 1-7.

[2] Babić S, Periša M, Škorić I. Photolytic degradation of norfloxacin, enrofloxacin and ciprofloxacin in various aqueous media [J]. Chemosphere, 2013, 91(11): 1635-1642.

[3] 孟磊, 杨兵, 薛南冬, 等. 氟喹诺酮类抗生素环境行为及其生态毒理研究进展[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(2): 76-88.

[4] 王超, 姚淑美, 彭叶平, 等. 高级氧化法处理抗生素废水研究进展[J]. 化工环保, 2018, 38(2): 135-140.

[5] Essandoh M, Wolgemuth D, Pittman C U, et al. Adsorption of metri-

buzin from aqueous solution using magnetic and nonmagnetic sustainable low-cost biochar adsorbents[J]. Environ. Sci. Pollut. Res. Int., 2017, 24(5): 4577-4590.

[6] 李仕友, 胡忠清, 陈琴, 等. 改性生物炭对废水中重金属的吸附[J]. 工业水处理, 2018, 38(7): 7-11.

[7] 谭珍珍, 张学杨, 骆俊鹏, 等. 玉米秸秆生物炭对诺氟沙星的吸附影响因素[J]. 安全与环境学报, 2018, 18(6): 1265-1271.

[8] 李洋, 宋洋, 王芳, 等. 小麦秸秆生物炭对高氯代苯的吸附过程与机制研究[J]. 土壤学报, 2015(5): 1096-1105.

[9] Boehm H P, Diehl E, Heck W, et al. Surface oxides of carbon[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1964, 3(10): 669-677.

[10] 史宸菲, 贾淑敏, 李雨濛, 等. 水稻秸秆生物炭-过硫酸盐去除水中 *p*-硝基酚[J]. 化工环保, 2018, 37(6): 632-637.

[11] 张涵瑜, 王兆伟, 高俊红, 等. 芦苇基和污泥基生物炭对水体中诺氟沙星的吸附性能[J]. 环境科学, 2016, 37(2): 689-696.

[12] 王开峰, 彭娜, 吴礼滨, 等. 水稻秸秆生物炭对磺胺类抗生素的吸附研究[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(9): 61-67.

[13] 林珈羽, 张越, 刘沅, 等. 不同原料和炭化温度下制备的生物炭结构及性质[J]. 环境工程学报, 2016, 10(6): 3200-3206.

[14] Zhang Xueyang, Gao Bin, Zheng Yulin, et al. Biochar for volatile organic compound (VOC) removal: Sorption performance and governing mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2017, 245: 606-614.

[15] Zhao Ling, Cao Xinde, Mašek O, et al. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 256: 1-9.

[16] Thubsuang U, Laeang S, Manmuanpom N, et al. Tuning pore characteristics of porous carbon monoliths prepared from rubber wood waste treated with H_3PO_4 or NaOH and their potential as supercapacitor electrode materials[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(11): 6837-6855.

[作者简介] 谭珍珍(1986—)，硕士，讲师。E-mail: tanzhenzhen119@126.com。通讯作者：张学杨，博士，副教授。E-mail: zhaxuy@163.com。

[收稿日期] 2019-12-14(修改稿)