

磁性板栗壳生物炭的制备及其对 盐酸四环素的吸附效果研究

王言哲, 胡 磊, 黄宏霞*, 苏 卉

(湖北工程学院 生命科学技术学院, 湖北 孝感 432000)

摘 要:以农业废弃物板栗壳为原料,采用浸渍加热法制得磁性生物炭。表征分析结果表明:载铁改性后的生物炭因负载 Fe_3O_4 颗粒而具备磁性,磁性可达 39.1 emu/g 。等温吸附实验结果表明,未经载铁改性处理的生物炭表面光滑,吸附位点分布均匀,对盐酸四环素的吸附过程更符合 Langmuir 模型;经过载铁处理后生物炭表面分布 Fe_3O_4 颗粒,变得疏松多孔,吸附位点分布不均,对盐酸四环素的吸附过程更符合 Freundlich 模型。经过载铁改性处理的生物炭对盐酸四环素的吸附容量大幅提升,Fe-AC₈₀₀ 的最大理论吸附量可达 96.154 mg/g 。Fe-AC₈₀₀ 吸附盐酸四环素的过程主要受控于物理吸附,为吸热熵增反应,提高温度可增强吸附作用。pH 对 Fe-AC₈₀₀ 吸附四环素的影响较小,这说明 Fe-AC₈₀₀ 在较宽的 pH 范围内均对四环素有着很好的吸附效果。

关键词:板栗壳; Fe_3O_4 ; 生物炭; 吸附; 盐酸四环素

中图分类号:X703 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-4824(2021)06-0012-06

四环素作为世界上最常用的抗生素之一,在人类保健和畜牧养殖中被广泛使用^[1]。它在进入人类和动物体内后,由于吸收转化率低,90%以上是以抗生素原形或以代谢产物的形式经粪便或尿液排出体外^[2],进而对水体及土壤环境造成污染,对人体健康构成潜在威胁。随着生活和生产过程中,抗生素大量高频次的使用,耐药性菌株的传播和进化以及环境中污染物的迅速增加,抗生素废水的高效处理与处置就成为了一个急需解决的问题。在众多水处理方法中,吸附法因操作简便、无毒副产物而被广泛应用。吸附法的核心在于选取吸附效果好而成本低廉的吸附剂。生物炭因其具有较大的比表面积和丰富的官能团且来源广泛作为生物炭而被广泛关注。传统生物炭因有限的孔道和比表面积使得吸附能力受限且使用后难以回收^[3],因此对生物炭进行改性以提高其的吸附性能和增强其可回收性就成为研究热点,通过对生物炭进行载铁改性处理,不仅可以提高其吸附性

能,还因其具有磁性而方便回收。

板栗富含蛋白质、淀粉、脂肪以及维生素和胡萝卜素等,营养极其丰富,是我国使用最早的坚果之一。我国作为板栗的原产地,种植范围极为广泛,全国除黑龙江、内蒙古、海南、西藏、宁夏和新疆等少数地区外,各地均有板栗产出,其中湖北、河北、山东、云南等地为主要板栗产区^[4]。2018年,中国板栗的产量就已达到 196.5 万吨^[4],占全世界产量的 83.5%,年产量居世界首位。板栗果实大受欢迎,但在生产加工的过程中,大量板栗壳的处置就变成了一个难题。如随意丢弃,既会污染环境又造成了资源的浪费。因为板栗壳中含有大量的含碳有机物质,因此它也可作为生产生物炭的良好原料^[5-6]。

本研究以板栗壳为原料,采用浸渍加热法在氮气保护下制得磁性生物炭,并对其进行表征分析,研究该磁性生物炭吸附盐酸四环素的效果,并通过等温吸附实验、动力学和热力学研究探究了

收稿日期:2021-09-02

作者简介:王言哲(2000-),男,河南信阳人,湖北工程学院生命科学技术学院学生。

黄宏霞(1980-),女,湖北荆州人,湖北工程学院生命科学技术学院讲师,博士,本文通信作者。

其吸附机理。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

板栗壳采自云南文山州,将板栗壳清洗烘干后粉碎过 100 目筛备用,化学试剂均为国药分析纯。所用仪器包括管式炉(合肥科晶,OTF-1200X-S-II)、分析天平(上海菁华,FA1004)、紫外分光光度计(上海元析,UV-5200)、pH 计(上海雷磁,PHS-3C)、水浴恒温振荡器(常州亿能,SHZ-82)等。

1.2 生物炭的制备

将 0.25 mol/L 的硫酸亚铁溶液和 0.5 mol/L 的氯化铁溶液以 1:1 混合而成混合铁溶液,以板栗壳粉末质量;混合铁溶液体积为 1 g:10 mL 的比例将其混合,在氮气氛围下搅拌 30 min,后调溶液 pH 至 10,继续搅拌 30 min 后静置 12 h。用超纯水清洗静置后的载铁生物炭数次,放入鼓风干燥烘箱烘干。将烘干后的载铁生物炭分别于 600 °C 和 800 °C 下加热 120 min,将得到的生物炭分别记为 Fe-AC₆₀₀ 和 Fe-AC₈₀₀。将未经处理的板栗壳粉末于 800 °C 下加热 120 min,将得到的生物炭记为 AC₈₀₀。

1.2 实验方法

1.2.1 表征分析

通过扫描电子显微镜(SEM)研究样品的表面形态;通过 X 射线衍射仪(XRD)对生物炭进行物相分析;通过振动样品磁强计(VSM)测定生物炭磁性的强弱;通过 X 射线光电子能谱(XPS)测定生物炭的元素组成。

1.2.2 吸附实验

在装有 50 ~ 300 mg/L 100 mL 盐酸四环素溶液的锥形瓶中投加 0.05 ~ 0.2 g 的 Fe-AC₈₀₀,在 pH 为 3 ~ 11 的条件下于转速为 180 r/min 的摇床中振荡吸附并分批次取样,后经孔径为 0.22 μm 的滤膜过滤,在紫外分光光度计(UV-6100A)上 357 nm 处测量吸光度并计算吸附量。吸附量计算公式如(1)式所示:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (1)$$

式中: Q_e 为吸附容量(mg/g); C_0 为盐酸四环素溶液的初始浓度(mg/L); C 为吸附后溶液中盐酸四环素浓度(mg/L); V 为盐酸四环素溶液投加体积(L); m 为生物炭的投加量(g)。

2 结果与讨论

2.1 生物炭表征分析

利用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、磁强计(VSM)和 X 射线光电子能谱(XPS)对样品进行了表征分析(图 1)。经过载铁处理后,板栗壳生物炭的表面变得粗糙,比未载铁的样品更为疏松多孔(图 1a、图 1b)。此外由磁滞曲线(图 1c)可知,Fe-AC₈₀₀ 具有良好的磁性,饱和磁强度可达 39.1 emu/g,表明制得的 Fe-AC₈₀₀ 具有顺磁性。Fe-AC₈₀₀ 分别出现了对应于 Fe₃O₄ 的(311)、(400)、(331)、(422)、(531)面的特征峰(图 1d)。XPS 分析(图 1e、图 1f)显示 Fe 2p 在 711.4 eV 和 724.8 eV 处出现了两个明显的峰,分峰拟合后,711.2 eV 和 724.3 eV 处的峰对应于 Fe 2p_{3/2}, 713.1 eV 和 726.5 eV 处的峰对应于 Fe 2p_{1/2},此外在 719.4 eV 和 733.1 eV 处则分别出现了 Fe 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 的卫星峰^[7],该结果也证实了 Fe-AC₈₀₀ 负载的铁氧化物为 Fe₃O₄。

2.2 吸附研究

2.2.1 等温吸附和动力学吸附

为进一步研究板栗壳生物炭对四环素的吸附特性,采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对实验结果进行拟合,对应的拟合参数见表 1。Langmuir 模型和 Freundlich 模型的公式分别如(2)式和(3)式所示:

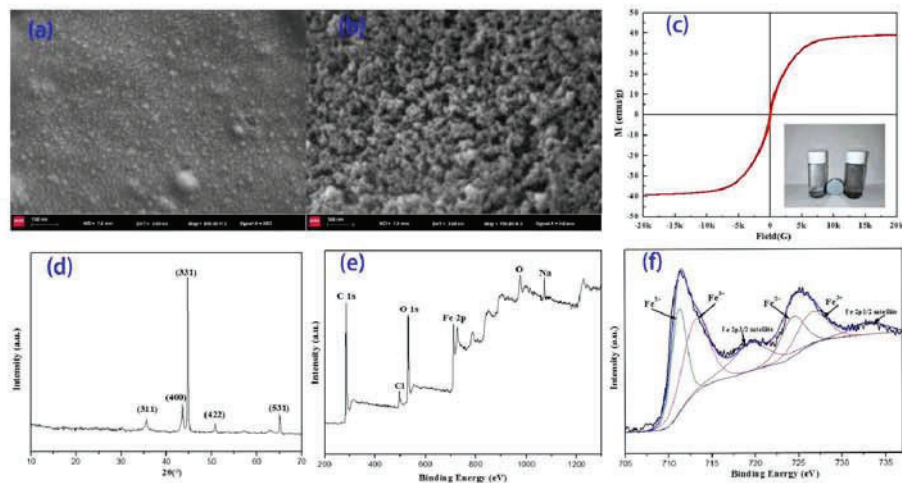
$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

式中: q_e 为达到吸附平衡时的吸附量(mg/g), q_m 是吸附剂理论最大吸附量(mg/g); C_e 为吸附平衡时的溶液浓度, K_L 是 Langmuir 常数(L/g), K_F 是 Freundlich 常数; $1/n$ 是异质性因素。

图 2a 为生物炭吸附四环素的 Freundlich 模型拟合。从表 1 可知, Freundlich 模型可以更好地拟合 Fe-AC₈₀₀ 和 Fe-AC₆₀₀ 的吸附过程, Langmuir 模型可以更好地拟合 AC₈₀₀ 的吸附过程。这说明未经载铁处理的 AC₈₀₀ 表面较光滑,吸附位点分布均匀,对四环素的吸附更接近单层吸附,吸附量较小;而经过载铁处理的 Fe-AC₈₀₀ 和 Fe-AC₆₀₀ 表面负载 Fe₃O₄ 颗粒,吸附位点分布不均且吸附过程趋于双分子层吸附,吸附容量明显提升,这一结果符合 SEM 图谱所示。表 1 显示, Fe-AC₈₀₀ 的最大吸附量大于 Fe-AC₆₀₀ 和 AC₈₀₀ 的最大吸附量,

这说明提高烧制温度和对生物炭进行载铁改性处理均可提高生物炭对四环素的吸附容量。相比芦苇秸秆生物炭^[8]的最大吸附量 23.39 mg/g 和 600 ℃ 下制得的油菜花生生物炭^[9]最大吸附量 47.60 mg/g, 本研究所制 Fe-AC₈₀₀ 吸附量可达 96.154 mg/g。



(a)AC₈₀₀ 的 SEM 图;(b) Fe-AC₈₀₀ 的 SEM 图;(c)Fe-AC₈₀₀ 的磁滞曲线;
(d)Fe-AC₈₀₀ 的 XRD 图谱;(e)Fe-AC₈₀₀ 的 XPS 图谱全图谱;(f)Fe-AC₈₀₀ 的 XPS Fe 2p 谱图

图 1 表征分析图

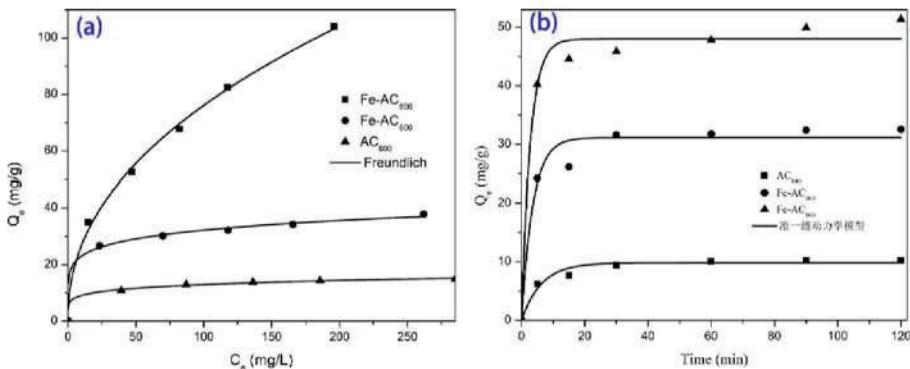


图 2 板栗壳生物炭吸附四环素的 Freundlich 模型拟合(a)和准一阶动力学模型拟合(b)

表 1 板栗壳生物炭吸附四环素的等温吸附参数

生物炭	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	Q_m	K_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2
Fe-AC ₈₀₀	96.154	0.0365	0.9399	0.452	9.494	0.993
Fe-AC ₆₀₀	37.453	0.0596	0.8977	0.145	16.482	0.958
AC ₈₀₀	15.674	0.0567	0.9991	0.153	6.391	0.935

表 2 板栗壳生物炭吸附四环素的吸附动力学参数

生物炭	Q_m	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2
Fe-AC ₈₀₀	96.154	0.3583	48.004	0.9818	0.0166	49.505	0.884
Fe-AC ₆₀₀	37.453	0.2779	31.126	0.9693	0.00676	34.247	0.907
AC ₈₀₀	15.674	0.1597	9.837	0.9600	0.0275	10.373	0.951

采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对实验结果进行拟合, 准一级动力学方程和准二级动力学方程分别如(4)式和(5)式所示:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \tag{4}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{5}$$

式中: q_t 为吸附时间为 t 时的吸附量(mg/g), q_e 为平衡状态下的吸附容量 (mg/g), k_1 、 k_2 表示反应

速率常数。

由图 2b 可知, 吸附速度随着时间延长而减小。在吸附初期, 生物炭表面富含吸附位点, 四环素被迅速吸附到生物炭表面; 随着吸附进行, 吸附位点逐渐减少, 吸附速度逐渐减缓, 吸附量增速逐渐降低。

由表 2 可知, 3 种生物炭吸附四环素的准一级模型的相关系数 R^2 均大于准二级模型的相关系数 R^2 , 说明准一级动力学模型能更好地反映四环素在 3 种生物炭上的吸附机理, 进而说明板栗壳生物炭对四环素的吸附过程主要为物理吸附。

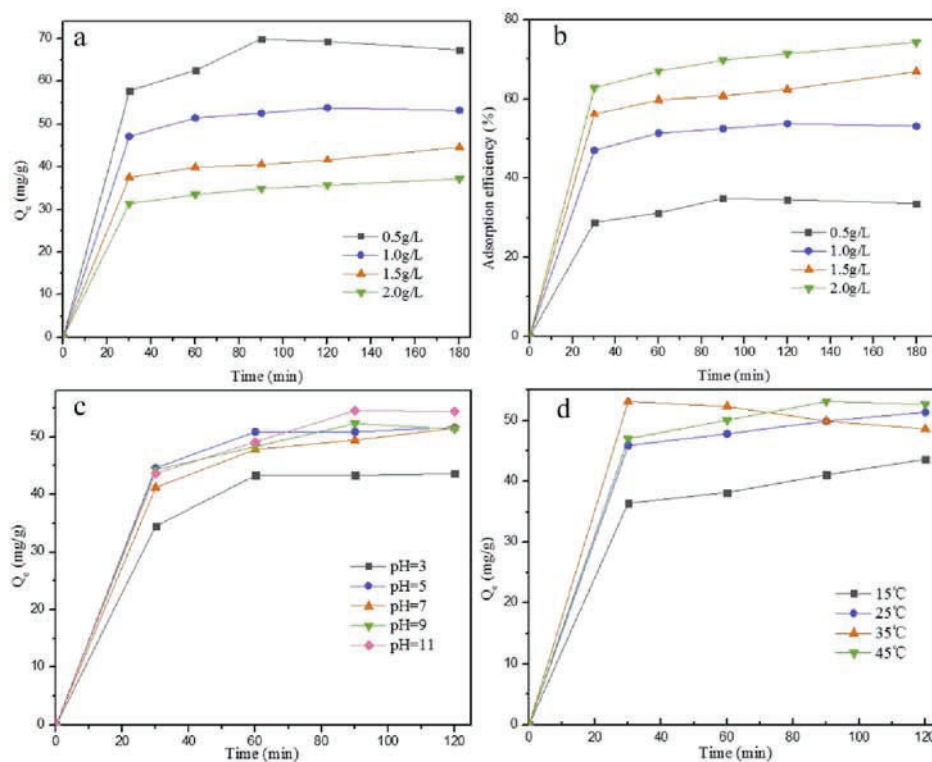
等温吸附与动力学吸附实验表明, 吸附效果最好的是 Fe-AC₈₀₀, 因此后续将对其主要影响因素进行探讨。

2.2.2 影响因素研究

生物炭投加量对载铁生物炭吸附四环素的影响见图 3a。吸附率随着 Fe-AC₈₀₀ 投加量的增大而升高, 这是因为总表面官能团和有效接触面积增多, 而吸附量下降是因为活性点位的重叠降低了四环素的有效接触面积, 增加了四环素扩散路径

的长度^[10]。图 3b 表明, 当投加量为 0.5 g/L 时, Fe-AC₈₀₀ 对四环素的吸附量最大而吸附率最低。因此, 综合生物炭对四环素的吸附量及吸附率考虑, 选取 1.0 g/L 为最佳投加量, 后续实验选取 1.0 g/L 为 Fe-AC₈₀₀ 的投加量。

pH 值对载铁生物炭吸附四环素的影响见图 3c。pH 会通过影响吸附剂与吸附质表面带电性质而影响吸附效果^[11]。当 pH 为 3 ~ 5 时, Fe-AC₈₀₀ 表面带正电, 四环素阳离子与 Fe-AC₈₀₀ 之间的静电排斥抑制了吸附作用^[12]; 当 pH > 5 时, 静电作用减弱, Fe-AC₈₀₀ 对四环素的吸附量稍有提高并保持稳定; 当 pH > 9, 随着 pH 提高, 四环素阴离子与 Fe-AC₈₀₀ 表面负电荷的静电排斥抑制吸附作用, 而吸附量却呈增长趋势, 猜测可能是氢键作用大于静电斥力^[13]。总体来看, 静电作用对 Fe-AC₈₀₀ 吸附四环素影响较小, 孔填充作用在吸附过程中起主导作用, 说明 pH 对 Fe-AC₈₀₀ 的吸附性能影响较小。这表明 Fe-AC₈₀₀ 吸附四环素 pH 应用范围较广。



a 投加量对吸附量的影响; b 投加量对吸附率的影响; c pH 对吸附量的影响; d 温度对吸附量的影响

图 3 影响因素结果图

温度对载铁生物炭吸附四环素的影响见图 3d。由图 3d 可知, 当温度处于 288 ~ 298 K, 随着温度升高, Fe-AC₈₀₀ 对四环素的吸附量升高。

随着温度升高, 四环素的迁移速度加快, 向 Fe-AC₈₀₀ 内部扩散和渗透速率也增加, 因此吸附量升高^[14]。然而升温不仅加快吸附速度, 也加快了

Fe-AC₈₀₀ 表面吸附水分子的解吸^[10], 当温度处于 298 ~ 308 K, 解吸速度大于吸附速度, 吸附量下降。当温度大于 308 K, 随着温度上升, Fe-AC₈₀₀ 对四环素的吸附量反而增大, 可能是因为温度升高, 溶液黏度下降, 以上综合作用更有利于吸附作用。整体来说, 温度对 Fe-AC₈₀₀ 吸附四环素的影响不大。

热力学参数包括吉布斯自由能 ΔG^0 (KJ/mol)、焓变 ΔH^0 (KJ/mol)、熵值 ΔS^0 (J/(mol · K)), 可用来反映吸附过程的能量变化。热力学参数计算公式分别如(6)式和(7)式所示:

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (6)$$

$$\Delta G_0 = -RT \ln K_D \quad (7)$$

表 3 板栗壳生物炭吸附四环素的吸附热力学参数

生物炭	温度/K	ΔG^0 (KJ/mol)	ΔH^0 (KJ/mol)	ΔS^0 (J/(mol · K))
Fe-AC ₈₀₀	288	0.865	11.364	37.089
	298	0.001		
	308	-0.039		
	318	-0.329		

3 结论

以农业废弃物板栗壳为原料, 采用浸渍加热法在氮气保护下制得磁性生物炭, 并对其进行了表征分析, 探究了该生物炭吸附盐酸四环素的效果, 并通过等温吸附实验、动力学和热力学研究探讨了其吸附机理。表征分析表明经过载铁改性后的生物炭, 因其表面负载 Fe₃O₄ 粒子而具有磁性, 而且因表面较为疏松而具有较大的吸附量, 运用于水处理应用中可以很好的对四环素进行吸附且便于回收。

对比 Fe-AC₈₀₀、Fe-AC₆₀₀ 和 AC₈₀₀ 的吸附效果, 可以看出, Fe-AC₈₀₀ 对四环素的吸附量最大, 可达 96.154 mg/g。这表明载铁改性处理和提高烧制温度均可大幅提高板栗壳生物炭对四环素的吸附量。载铁炭和未经载铁处理的空白炭的动力学实验结果都更符合准一级动力学模型, 这说明板栗壳生物炭吸附四环素的过程主要为物理吸附过程。热力学实验表明, Fe-AC₈₀₀ 对四环素的吸附过程是吸热熵增反应, 提高温度可增强吸附效果。影响因素实验表明, 随着 Fe-AC₈₀₀ 投加量的增大, Fe-AC₈₀₀ 对四环素的吸附量逐渐减小而吸附率却逐渐增大。pH 影响试验可得, 当 pH 处于 5 ~ 9 时, Fe-AC₈₀₀ 对四环素的吸附量保持稳定;

式中: R 为气体常数, 8.314 J/(mol · K), T 为反应温度, $K_D = q_e / c_e$, 为平衡状态是溶液体系的分配系数。

板栗壳生物炭吸附四环素的吸附热力学参数见表 3。从表 3 可以看出, 当温度小于 298 K 时, ΔG^0 大于零, 此时吸附过程是自发过程; 当温度大于 308 K 时, ΔG^0 小于零, 此时吸附过程为非自发过程。随着温度逐渐升高, ΔG^0 逐渐减小, 说明升温有利于 Fe-AC₈₀₀ 吸附四环素。焓变 ΔH^0 大于零, 说明吸附过程为吸热反应。熵变 ΔS^0 的值为 37.089 J/(mol · K) (> 0), 说明 Fe-AC₈₀₀ 吸附四环素过程为吸热熵增反应, 分子在固/液体系统中的运动更加无序, 升高温度可以增强吸附作用。

当 pH < 5 或 pH > 9 时, 吸附量会稍有变动, 但变动幅度较小。总体来说, pH 对 Fe-AC₈₀₀ 吸附四环素的影响较小, 这表明 Fe-AC₈₀₀ 可应用的 pH 范围较广。

[参 考 文 献]

- [1] ZHANG Q Q, YING G G, PAN C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance [J]. Environmental Science and Technology, 2015, 49(11):6772-6782.
- [2] 周启星, 罗义, 王美娥. 抗生素的环境残留、生态毒性及抗性基因污染[J]. 生态毒理学报, 2007(3): 243-251.
- [3] 李林璇, 廖云开, 范世锁. 改性秸秆-Fe₃O₄ 复合材料对染料废水中亚甲基蓝的去除研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(5):1130-1141.
- [4] 韩元顺, 许林云, 周杰. 中国板栗产业与市场发展现状 & 趋势[J]. 中国果树, 2021(4):83-88.
- [5] 王芳平, 马婧, 李小亚, 等. 板栗壳生物炭高性能对称性超级电容器电极材料的制备及性能[J]. 化工进展, 2021, 40(8):4381-4387.
- [6] 蒋燕舒, 李必冬, 杨璐杰, 等. 板栗剥壳生物炭对废水中 Cr(VI) 的吸附特性研究[J]. 应用化工, 2021, 50(9):2457-2462.

- [7] HUANG H X, GUO T, WANG K, et al. Efficient activation of persulfate by a magnetic recyclable rape straw biochar catalyst for the degradation of tetracycline hydrochloride in water[J]. Science of the Total Environment, 2021, 758:143957.
- [8] ZHANG H Y, WANG Z W, LI R N, et al. TiO₂ supported on reed straw biochar as an adsorptive and photocatalytic composite for the efficient degradation of sulfamethoxazole in aqueous matrices[J]. Chemosphere, 2017, 185: 351–360.
- [9] 骆俊鹏, 方茹, 史娟娟, 等. 硝酸改性油菜生物炭对四环素的吸附性能研究[J]. 环境科技, 2019, 32(2):17–23.
- [10] 余剑, 丁恒, 张智霖, 等. 改性菱角壳生物炭吸附水中土霉素性能与机理[J]. 中国环境科学, 2021:1–17.
- [11] JANG H M, YOO S, CHOI Y, et al. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on Pinustaeda-derived activated biochar. Bioresource Technology, 2018, 259:24–31.
- [12] 刘希, 张宇峰, 罗平. 改性花生壳对四环素类抗生素的吸附特性研究[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(5):35–39.
- [13] 张娟香, 赵保卫, 马锋锋. 造纸污泥生物炭对四环素的吸附特性及机理[J]. 中国环境科学, 2020, 40(9):3821–3828.
- [14] ANBIA M, GHAFARI A. Removal of malachite green from dye wastewater using mesoporous carbon adsorbent[J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2011, 8(1): 67–76.

Preparation of Magnetic Chestnut Shell Biochar and Its Adsorption Effect on Tetracycline Hydrochloride

Wang Yanzhe, Hu Lei, Huang Hongxia*, Su Hui

(School of Life Science and Technology, Hubei Engineering University, Xiaogan, Hubei 432000, China)

Abstract: Using chestnut shells as raw materials, magnetic biochar was prepared by immersion heating method. The results of characterization analysis showed that the iron-loaded modified biochar had magnetism due to the loading of Fe₃O₄ particles, which could reach 39.1 emu/g. The results of isothermal adsorption experiments showed that the surface of the biochar without iron-loaded modification was smooth, and the adsorption sites were evenly distributed. The adsorption process of tetracycline hydrochloride was more in line with the Langmuir model. After the iron-loaded treatment, Fe₃O₄ particles were distributed on the surface of the biochar. It was loose and porous with uneven distribution of adsorption sites. The adsorption process of tetracycline hydrochloride was more in line with the Freundlich model. The adsorption capacity of the iron-loaded modified biochar for tetracycline hydrochloride was greatly increased, and the maximum theoretical adsorption capacity of Fe-AC₈₀₀ could reach 96.154 mg/g. The process of Fe-AC₈₀₀ adsorption of tetracycline hydrochloride was mainly controlled by physical adsorption, which was an endothermic entropy increasing reaction. Increasing the temperature can enhance the adsorption. pH had little effect on Fe-AC₈₀₀'s adsorption of tetracycline, which showed that Fe-AC₈₀₀ had a good adsorption effect on tetracycline in a wide pH range.

Key Words: chestnut shell; Fe₃O₄; magnetic biochar; adsorption; tetracycline hydrochloride

(责任编辑: 邹礼平)