

文章编号:1671-6833(2020)04-0092-05

磁性活性炭对水体中磺胺嘧啶钠的吸附机理研究

邹卫华, 刘鹏磊, 刘秋节, 马培丽

(郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要:以沙柳为原料,通过一步热解制备了磁性活性炭(MBC),研究了其对水中磺胺嘧啶钠(SAS)的吸附行为。考察了吸附时间、溶液浓度、pH值、盐离子浓度等因素对吸附效果的影响。结果显示,磁性活性炭对磺胺嘧啶钠的吸附量在298 K时达到248.4 mg/g,吸附动力学符合Elovich模型,整个吸附过程为膜扩散和内扩散共同控制。吸附热力学符合Freundlich和Koble-Corrigan模型。由机理分析可知,MBC与SAS之间存在疏水作用、氢键、 $\pi-\pi$ 电子共轭等作用力。

关键词:沙柳;磁性活性炭;吸附;磺胺嘧啶钠;吸附机理

中图分类号:X703

文献标志码:A

doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2020.01.008

0 引言

磺胺类抗生素是应用最早的人工合成的抗菌药,因其抗菌谱广、疗效强、方便安全等优点被广泛用于人体和动物^[1]。但是抗生素在生物体内并不能被完全吸收,绝大部分抗生素或其代谢产物被排除体外进入环境中,有可能破坏生态系统^[2]。因此如何从环境中去除其残留物成为亟需解决的课题。Yang等^[3]比较了多孔树脂和活性炭对磺胺类药物的吸附效果,探讨了吸附机理;曹慧等^[4]制备了磁性多壁碳纳米管并用于磺胺类药物的吸附行为研究;李雪冰等^[5]利用活性炭吸附磺胺药物,具有良好的吸附效果。

吸附法由于成本低、操作简单等优点,在去除磺胺嘧啶钠等领域受到青睐^[6]。最常用的吸附剂为活性炭,活性炭具有巨大的比表面积和复杂的孔道结构,成本低,工艺成熟。

而磁性活性炭既保留了传统活性炭优良的吸附性能,又能通过磁性回收,便于活性炭的再次回收,因此受到了广泛关注。赋予活性炭磁性可采用一步法或者化学共沉淀法在活性炭上负载磁性颗粒($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4)。但由于化学共沉淀法的步骤多及磁性颗粒可能堵塞孔道的缺点,比较而言,一步法是更好地制备磁性活性炭的方法^[7]。

笔者以生物质沙柳为原料,氯化锌为活化剂,

氯化铁为磁化剂,通过一步热解制备了生物质磁性活性炭(magnetic biochar, MBC)。考察了磁性活性炭对磺胺嘧啶钠(sulfadiazine sodium, SAS)的静态吸附性能,不仅为活性炭的制备开辟了一条新途径,并且对实现沙柳资源的多级综合利用和减少抗生素污染具有重要意义。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

磁性活性炭的制备:配制45 mL含有氯化锌和氯化铁的混合溶液,将沙柳浸于混合溶液中(沙柳、氯化锌和氯化铁的质量比为4:4:1),于60℃保温6 h后分离干燥。然后将前驱物放入程序升温的箱式炉中在700℃下活化1 h。再酸洗和水洗除杂,后筛分备用。

磺胺嘧啶钠购于河南海正升华生物技术有限公司。所有试剂均为分析纯。

主要仪器:pH计(pHS-3C),紫外可见分光光度计(UV-2012PV),气浴恒温振荡箱(SHZ-82)。

1.2 实验方法

取20 mL不同质量浓度的SAS水溶液放入50 mL锥形瓶中,然后向锥形瓶中加入0.01 g的MBC,混合后置于恒温振荡箱中。在一定温度下振荡一定时间磁分离。取上层清液测定吸光度,计算溶液中SAS含量。

收稿日期:2019-08-10;修订日期:2019-10-26

基金项目:河南省基础与前沿技术研究计划项目(162300410016)

作者简介:邹卫华(1967—),女,河南平顶山人,郑州大学副教授,主要从事环境分析方面的研究,Email:whzhou@zzu.edu.cn。

1.3 吸附量的测定

用紫外分光光度计测定溶液吸光度,磺胺嘧啶钠的最大吸收波长为 254 nm。单位质量吸附剂的吸附量根据下式计算:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W}, \quad (1)$$

式中: C_0 和 C_e 分别为吸附前和吸附平衡时 SAS 溶液质量浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; W 为吸附剂用量,g; q_e 为平衡吸附量,mg/g。

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 值对 MBC 吸附 SAS 的影响

溶液的 pH 值能改变吸附剂和吸附质表面的电荷,进而影响吸附的过程^[8]。为了探究其影响,配制质量浓度为 181 mg/L 的 SAS 溶液,调节溶液的 pH 值为 2~11,加入 0.01 g 的 MBC 于 298 K 下振荡 8 h。结果如图 1 所示。

从图 1 中可以看出,最小吸附量(232 mg/g)达到的最大吸附量(256 mg/g)的 92%,吸附量对溶液的 pH 值不敏感。磺胺嘧啶钠是两性分子,在不同的 pH 值下会有阳离子、阴离子和两性离子 3 种存在形态^[9]。由于 MBC 吸附量随溶液 pH 的变化很小,说明吸附过程与吸附质分子的存在形式没有明显的关系。

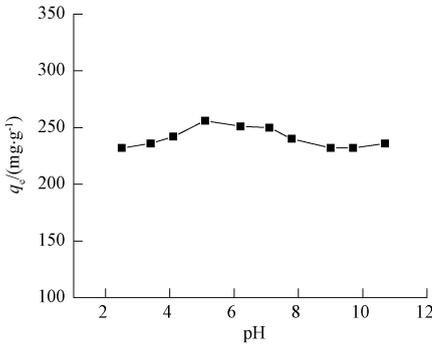


图 1 溶液 pH 值对 MBC 吸附 SAS 的影响
Figure 1 The effect of pH on the adsorption of SAS by MBC

2.2 离子强度对 MBC 吸附 SAS 的影响

配置一系列含有 NaCl 或 CaCl₂(0~0.08 mol/L) 的 SAS 溶液(181 mg/L),从中取 20 mL 加入 0.01 g 的 MBC 中,在 298 K 振荡 8 h。实验结果见图 2。

从图 2 可以看出,随着盐离子浓度的增大,MBC 吸附量几乎没有变化,维持在 240 mg/g。这说明材料的吸附性能表现出良好的稳定性。

2.3 吸附等温线

在一系列的 SAS 溶液中(25~227 mg/L),加入 0.01 g 的 MBC,于 298 K 下振荡 8 h,吸附达到

平衡,结果见图 3。

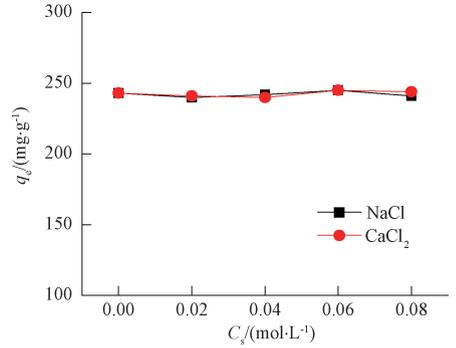


图 2 离子强度对 MBC 吸附 SAS 的影响
Figure 2 The effect of ionic strength on the adsorption of SAS by MBC

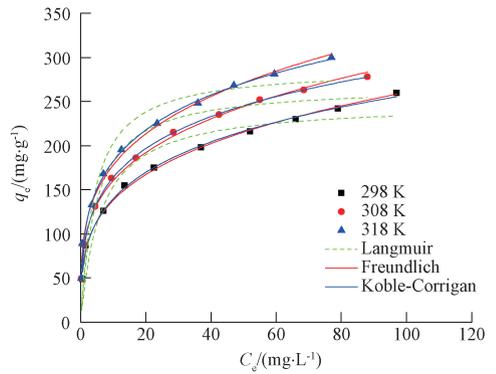


图 3 MBC 对 SAS 的吸附等温线拟合曲线
Figure 3 Adsorption isotherms of SAS onto MBC

采用 Langmuir、Freundlich 和 Koble-Corrigan 3 种等温线模型来描述 MBC 对 SAS 的吸附过程。方程式如下所示:

Langmuir 吸附等温模型:

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

Freundlich 吸附等温模型:

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

Koble-Corrigan 吸附等温模型:

$$q_e = \frac{AC_e^{n_K}}{1 + BC_e^{n_K}}, \quad (4)$$

式中: q_e 是平衡吸附量,mg/g; C_e 是溶液的平衡浓度,mg/L; q_m 是理论上的最大单分子层吸附量,mg/g; K_L 是 Langmuir 等温吸附常数,L/mg,其大小与吸附能有关; K_F ($(\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{1/n}$) 和 n_F 都是 Freundlich 常数且只与温度有关,分别代表吸附量和吸附强度; A 、 B 、 n_K 均为 K-C 等温模型常数。

对实验数据进行非线性拟合,见表 1。从图 3 和表 1 可以看出,298 K 时的最大吸附量为 248.4 mg/g,而且吸附量随温度的增大而增大。

表1 MBC 吸附 SAS 的吸附等温线拟合参数

Table 1 Parameters of adsorption isotherm of SAS onto MBC

温度 T/K	Langmuir			Freundlich			Koble-Corrigan			
	$K_L /$ $L \cdot mg^{-1}$	$Q_{cal} /$ $mg \cdot g^{-1}$	R^2	$K_F /$ $(mg \cdot g^{-1}) \cdot$ $(L \cdot mg^{-1})^{1/n}$	n_F	R^2	A	B	n_k	R^2
298	0.162	248.443	0.892	73.114	3.623	0.995	76.020	0.081	0.335	0.995
308	0.212	268.061	0.899	87.590	3.814	0.996	95.103	0.139	0.356	0.999
318	0.237	288.316	0.888	97.447	3.823	0.991	107.134	0.136	0.345	0.993

Freundlich 和 Koble-Corrigan 模型的相关系数均大于 0.99, 能较好地模拟吸附过程。符合 Freundlich 经验方程, 说明吸附是发生在不均匀界面上的多分子层吸附^[10]。随着温度的升高, n_F 值是增加的, 说明了升温有利于吸附。 $K-C$ 等温线模型其模型参数 n_k 在 0 与 1 之间, 说明过程中具备 Langmuir 和 Freundlich 方程的共同特征。

2.4 吸附动力学

吸附动力学用来描述吸附过程速率的快慢, 分析吸附速率随时间的变化规律。分别采用准一级、准二级和 Elovich 动力学方程对 MBC 吸附 SAS 的动力学行为进行分析。方程的表达式如下:

准一级动力学方程:

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}); \quad (5)$$

准二级动力学方程:

$$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}; \quad (6)$$

Elovich 动力学方程:

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t), \quad (7)$$

表2 MBC 对 SAS 的吸附动力学参数

Table 2 Kinetic parameters for the adsorption of SAS on the MBC

T/K	初始浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	准一级动力学方程			准二级动力学方程			Elovich 方程		
		$q_{cal} /$ ($mg \cdot g^{-1}$)	$k_1 /$ min^{-1}	R^2	$q_{cal} /$ ($mg \cdot g^{-1}$)	$k_2 / 10^{-3} \cdot$ ($g \cdot (mg \cdot min)^{-1}$)	R^2	α	β	R^2
298	91	141.420	0.018	0.960	164.182	0.134	0.994	9.788	0.032	0.995
298	136	175.139	0.018	0.939	203.968	0.102	0.984	12.070	0.026	0.993
298	181	204.987	0.017	0.934	238.781	0.085	0.981	14.110	0.023	0.990

从图 4 中可以看出, 在 90 min 之前, 吸附量增加的较快, 这是因为吸附初期, 溶液中 SAS 的浓度较大, MBC 表面也有大量的活性位点, 所以吸附速率相对较快。在 90~480 min 之内的曲线斜率变小, 这是因为 MBC 表面的吸附位逐渐饱和, SAS 分子进入 MBC 内部孔道, 浓度降低, 吸附速率逐渐下降, 吸附量上升缓慢。当时间达到 480 min 时, 吸附基本达到平衡。而且随着浓度的增大, 吸附量随之增大。从表 3 可以看出 Elovich

式中: q_e 表示吸附剂在吸附平衡时的吸附量, mg/g ; k_1 是准一级动力学模型的常数, min^{-1} ; k_2 是准二级动力学吸附常数, $g/(mg \cdot min)$; α 为初始吸附速率, $mg/(g \cdot min)$; β 为与表面覆盖度和活化能有关的常数, g/min 。

对实验数据进行非线性拟合, 结果见图 4 和表 2。

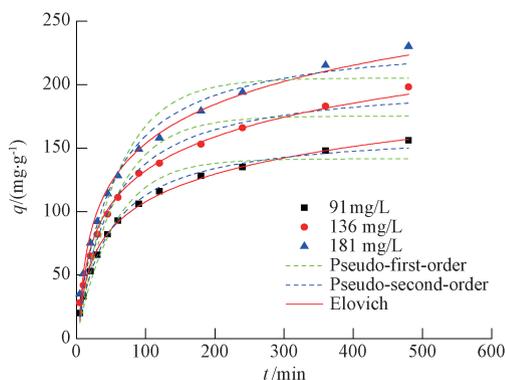


图4 MBC 吸附 SAS 的吸附动力学曲线

Figure 4 Adsorption kinetic curves of SAS onto MBC

动力学方程的相关系数更大 ($R^2 > 0.99$), 可以更好地描述整个吸附过程, 表明该吸附过程是不均匀界面上的多层吸附^[11]。

为了进一步探究分子扩散过程, 利用粒子内扩散模型来拟合数据。该模型可以用来描述物质在颗粒内部扩散的过程。其表达式如下所示:

$$q = k \times t^{1/2} + C, \quad (8)$$

式中: q 表示吸附剂在时间 t 的吸附量; k 是颗粒内扩散方程的速率常数, $mg/(g \cdot min^{1/2})$; C 的值

与边界层的厚度有关。在 298 K 温度不同初始浓度下 MBC 吸附 SAS 的参数如表 3 所示。

表 3 不同初始浓度下 MBC 吸附 SAS 的粒子内扩散参数
Table 3 The parameters of intra-particle diffusion for SAS on the MBC with different initial concentrations

参数	初始浓度/(mg·L ⁻¹)		
	91	136	181
$k_1/\text{mg} \cdot (\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{0.5})$	12.184	14.312	16.058
C_1	-3.673	-0.897	1.873
R_1	0.983	0.989	0.992
$k_2/\text{mg} \cdot (\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{0.5})$	3.941	5.504	6.646
C_2	72.238	78.565	87.553
R_2	0.977	0.997	0.991

扩散分为两部分。在扩散的第一阶段,SAS 分子从水相中扩散到 MBC 的外表面并发生吸附,这一过程的传质阻力相对较小,速率较快。当吸附剂外表面达到饱和后,吸附过程进入第二阶段。因为吸附质 SAS 分子进入 MBC 的孔道内部,这一过程阻力较大,所以吸附速率较慢。另外拟合的直线没有通过原点,说明颗粒内扩散不是唯一的控速步骤,吸附过程是由膜扩散和粒子内扩散联合控制^[12]。

3 吸附机理

为了探究吸附质与吸附剂间的作用力,采用溴化钾压片法,对 MBC 及吸附 SAS 后的 MBC 进行了红外表征,其结果见图 5。从 pH 值和离子强度实验结果可知,溶液的 pH 值和盐度对吸附量的影响不明显,结合 MBC 及吸附 SAS 后 MBC 的红外光谱图,说明吸附作用力比较复杂,不仅有静电作用,还可能存在疏水作用、氢键和 $\pi-\pi$ 共轭等作用力^[13]。

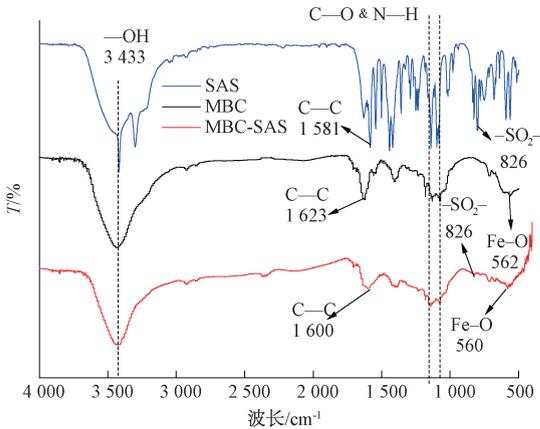


图 5 磁性活性炭及吸附 SAS 后活性炭的红外光谱
Figure 5 FTIR spectra of MBC and MBC after adsorption of SAS. The plot shows Transmittance (T%) versus Wavenumber (cm⁻¹) from 4000 to 500. Three curves are shown: SAS (blue), MBC (black), and MBC-SAS (red). Key absorption bands are labeled: -OH at 3433 cm⁻¹, C-O & N-H at 1581 cm⁻¹, C-C at 1623 cm⁻¹ and 1600 cm⁻¹, SO₂⁻ at 826 cm⁻¹, and Fe-O at 562 cm⁻¹ and 560 cm⁻¹.

的 O—H 特征峰。1 623 cm⁻¹ 处的吸收峰为苯环内碳碳双键的吸收峰^[14]。1 000 cm⁻¹ 和 1 200 cm⁻¹ 附近的峰为 C—O 和 —N—H 的吸收峰。最后,570 cm⁻¹ 处为 Fe—O 的吸收峰^[15]。一系列的峰表明活性炭含有多种官能团,有利于吸附。纯的 SAS 在 1 581 cm⁻¹ 处有苯环内碳碳双键的吸收峰,在 826 cm⁻¹ 处新峰则是 SAS 上—SO₂—的特征峰。

对比之下,吸附 SAS 后 MBC 的红外图谱有两处明显的变化:苯环上碳碳双键特征峰因为与 SAS 上的杂环相互作用而发生了偏移,从 1 623 cm⁻¹ 偏移到 1 600 cm⁻¹。在 826 cm⁻¹ 处的新峰则是 SAS 上—SO₂—的特征峰。除此之外 MBC 含有的大量含氧基团羟基能与 SAS 上的氢原子形成了氢键。MBC 本身是疏水的,SAS 的分子结构中也有疏水基团,疏水作用不可避免地影响着吸附过程。

通过以上分析论述,吸附的主要作用力有氢键、疏水作用和 $\pi-\pi$ 共轭作用。

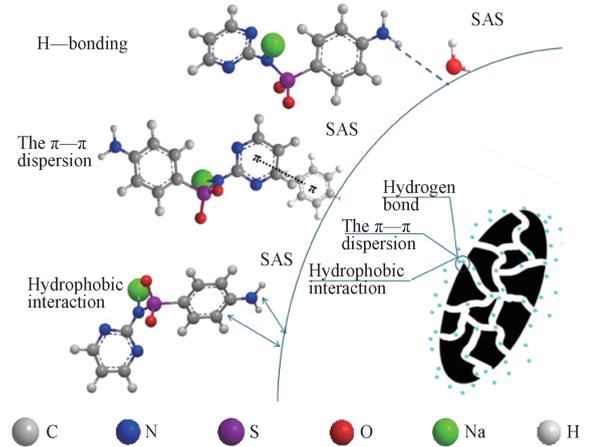


图 6 MBC 吸附 SAS 的机理示意图
Figure 6 Schematic illustration of the adsorption mechanism of SAS on MBC

4 结论

采用一步热解制备的生物质磁性活性炭对水体中的磺胺嘧啶钠有良好的吸附效果。吸附过程可以用 Freundlich 和 Koble-Corrigan 等温吸附模型来描述,298 K 时的最大吸附量为 248.4 mg/g。吸附动力学可以用 Elovich 动力学方程很好地描述。在吸附扩散过程中,粒子内扩散不是唯一的速率控制过程。吸附的主要作用力存在有氢键、疏水作用和 $\pi-\pi$ 电子供体-受体的相互作用。

参考文献:

[1] 张芊芊. 中国流域典型新型有机污染物排放量估算、多介质归趋模拟及生态风险评估[D]. 广州:中

- 国科学院广州地球化学研究所, 2015.
- [2] 何金华, 丘锦荣, 贺德春, 等. 磺胺类药物的环境行为及其控制技术研究进展[J]. 广东农业科学, 2012(7): 225-229.
- [3] YANG W B, ZHENG F F, XUE X X, et al. Investigation into adsorption mechanisms of sulfonamides onto porous adsorbents[J]. Journal of colloid and interface science, 2011, 362(2): 503-509.
- [4] 曹慧, 陈小珍, 朱岩, 等. 磁性多壁碳纳米管对磺胺类药物的吸附行为[J]. 新型炭材料, 2015, 30(6): 572-578.
- [5] 李雪冰, 付浩, 林鹏飞, 等. 水中典型磺胺类抗生素的活性炭吸附性质探究[J]. 给水排水, 2016, 42(1): 36-41.
- [6] 邹卫华, 符艳真, 刘鹏磊, 等. 改性柚皮对水体中盐酸环丙沙星的动态吸附研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2018, 39(6): 78-82.
- [7] YANG J P, ZHAO Y C, MA S M, et al. Mercury removal by magnetic biochar derived from simultaneous activation and magnetization of sawdust[J]. Environmental science & technology, 2016, 50(21): 12040-12047.
- [8] LIN L, ZHAI S R, XIAO Z Y, et al. Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks[J]. Bioresource technology, 2013, 136: 437-443.
- [9] 邵珍珍, 林青, 徐绍辉. 不同离子强度下 SiO₂ 胶体对磺胺嘧啶土壤吸附迁移行为的影响[J]. 土壤学报, 2018, 55(2): 411-421.
- [10] BAYRAMOGLU G, ALTINTAS B, ARICA M Y. Synthesis and characterization of magnetic beads containing aminated fibrous surfaces for removal of reactive green 19 dye: kinetics and thermodynamic parameters[J]. Journal of chemical technology & biotechnology, 2012, 87(5): 705-713.
- [11] WU F C, TSENG R, JUANG R. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems[J]. Chemical engineering journal, 2009, 150(2/3): 366-373.
- [12] KHAN M Y, MANGRICH A S, SCHULTZ J, et al. Green chemistry preparation of superparamagnetic nanoparticles containing Fe₃O₄ cores in biochar[J]. Journal of analytical & applied pyrolysis, 2015, 116, 42-48.
- [13] 吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. 环境化学, 2010, 29(6): 997-1003.
- [14] SUN X M, LI Y D. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles[J]. Angewandte chemie international edition, 2004, 43(5): 597-601.
- [15] KUMAR B, SMITA K, CUMBAL L, et al. Biogenic synthesis of iron oxide nanoparticles for 2-arylbenzimidazole fabrication[J]. Journal of saudi chemical society, 2014, 18(4): 364-369

Investigation into the Adsorption Mechanism of Sulfadiazine Sodium in Aqueous Solution Using Magnetic Biochar

ZOU Weihua, LIU Penglei, LIU Qiuji, MA Peili

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In this paper, magnetic biochar prepared from salix mongolica by a one-step method was used for sulfadiazine sodium removal from aqueous solution. The effects of initial concentration, adsorption time, pH and salt ion concentration on the adsorption were investigated. The results showed the maximum adsorption capacity of MBC for SAS was 248.4 mg/g at 298 K. The adsorption kinetics was best described by Elovich model and the whole adsorption process was controlled by both film diffusion and intraparticle diffusion. The equilibrium data was best fitted by the Freundlich and Koble-Corrigan models. The interaction of the $\pi-\pi$ dispersion, the hydrophobic interaction and hydrogen bonding played a role in the adsorption of sulfadiazine sodium onto magnetic biochar.

Key words: salix mongolica; magnetic biochar; adsorption; sulfadiazine sodium; adsorption mechanism