



铁铜改性稻壳炭对双氯芬酸钠吸附性能

裴曼一¹, 李梅¹, 裴建川^{1,✉}, 杨金艳¹, 单骁², 郑砚石¹, 赖阳阳¹, 宋博涵¹, 梁佳雨¹

1. 浙江农林大学环境与资源学院, 碳中和学院, 杭州 311300; 2. 临安区市政公用和市容环境卫生保障中心, 杭州 311300

摘要 以稻壳为原料制备铁铜改性生物炭 (FCBC300), 采用扫描电子显微镜、元素组成分析仪、X-射线衍射光谱仪、傅里叶红外光谱仪对其进行了系列基础理化性质表征, 通过批量吸附实验研究了 FCBC300 在不同 pH 和干扰离子及有机腐殖酸 (HA) 等条件下对双氯芬酸钠 (DCF) 的去除效果和吸附机制。结果表明, 改性后稻壳炭表面负载 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 CuO , 芳香性增强、亲水性降低, 对 DCF 的吸附性能大幅度提升。pH=5~9 条件下, 改性稻壳炭对 DCF 的吸附量约是未改性稻壳炭的 20 倍, 吸附机制以静电作用为主; PO_4^{3-} 的存在对吸附几乎无影响, SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 HCO_3^- 对 DCF 的去除虽有轻微抑制作用, 但去除率下降幅度均低于 5%, HA 存在则明显抑制吸附能力; FCBC300 对 DCF 的吸附过程, 更符合准一级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型, 预测最大吸附量为 $476.190\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。综上所述, FCBC300 体现出良好的 pH 缓冲性、抗离子干扰性和高吸附性能, 在废水处理中有较好的应用前景。

关键词 稻壳生物炭; 改性; 双氯芬酸钠; 吸附

双氯芬酸钠 (diclofenac sodium, DCF) 是非甾体抗炎药, 其在人体内不能完全代谢, 常随排泄物一同进入下水管道, 由于具有极性、难降解的特点, 导致其在污水处理厂、土壤、地表水、地下水甚至饮用水中频频检出^[1-5]。已有相关研究表明 DCF 对自然界中的动植物的生存与繁殖产生了一定的不良影响, 是一种新型酸性阴离子污染物。JOACHIM 等^[6]发现, 在半自然条件下, 暴露在含 DCF 水体中的植物生物量和鱼类存活量产生显著下降。因此, 水中 DCF 的去除已成为亟待处理的环境问题之一。

目前, 膜过滤、高级氧化、生物降解^[7]等技术均可以有效去除水中的 DCF, 但这类方法大多成本高, 而且高级氧化法会产生有毒副产物, 生物降解耗时较长。吸附法作为一种操作简单、低成本、环境友好型的方法备受重视。吸附剂的经济环保高效性能是影响吸附法广泛应用的关键因素, 以生物炭为代表的低价环保高效吸附剂的制备成为吸附法的研究热点。我国是一个农业大国, 稻壳作为一种廉价农业废弃物是制备生物炭的优质原料, 但原始生物炭往往不能满足对目标污染物的高效去除, 常常需要对其改性以提高吸附能力^[8]。近年来金属改性生物炭去除水中有机污染物成为研究热点, 原始稻壳炭表面带负电, 由于静电斥力作用, 对作为阴离子的 DCF 并不能有效吸附, 经过 Fe、Cu 等金属元素改性后, 生物炭表面负电荷降低, 从而通过配体交换引起表面络合促进对阴离子污染物的吸附性能。另外, 改性炭与有机污染物之间的 $n\text{-}\pi$ 、 $\pi\text{-}\pi$ 、氢键、疏水等相互作用也在吸附中起到了重要作用^[9-11]。有研究表明, 经铜改性后的花椰菜根生物炭显示出比为改性生物炭更高的比表面积, 对 DCF 的去除率可达 88.96%^[12]; 铁锰改性炭对 DCF 的吸附率是商业活性炭的 2 倍多且具有较优的 pH 抗干扰能力^[13]。此外, 一些研究^[14]表明, 铁氧化物和铜氧化物的水解产物具有与 —OH 、 C=O 、 —COOH 螯合、络合的能力, 这对含有羧基的 DCF 的吸附是有利的。同时, 有研究表明, 铜的存在可以促进电子转移, 通过产生的高还原性氢自由基去除水中的有机物^[15-16]。JUAN 等^[17]在研究 Fe/Cu 改性城市活性污泥基复合材料对四环素的吸附时发现铜优异的络合能力可以显著影响去除率, 在最佳条件下对四环素的最大吸附量可达 $386.93\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸附机制主要包括物理吸附、络合作用、氢键、 $\pi\text{-}\pi$ 相互

收稿日期: 2023-11-14; 录用日期: 2024-02-27

基金项目: 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划项目 (2024C03249); 浙江农林大学科研发展基金项目 (2012FR088)

第一作者: 裴曼一 (1998—), 女, 硕士研究生, w1678098029@163.com; ✉通信作者: 裴建川 (1972—), 男, 博士, 教授, jcp2012@zafu.edu.cn

作用等。目前使用铁铜改性炭去除水中 DCF 的研究鲜见报道。因此,本研究采用铜和铁制备改性稻壳炭以研究对水中 DCF 的去除效果与机理。在吸附剂实际应用中,还需要考虑水质对吸附性能的影响。DCF 为酸性阴离子污染物,污水的 pH、共存阴离子及有机物均可能对生物炭对 DCF 的吸附性能造成影响。

本研究以稻壳为原料,通过 Fe/Cu 盐对其进行改性得到铁铜改性的生物炭,以 DCF 为目标污染物,考察溶液 pH、吸附剂投加量、干扰阴离子及有机物 HA 对吸附过程的影响,利用吸附动力学模型和吸附等温线模型对实验数据进行拟合,探讨吸附机制,在促进农业废物资源化利用的同时为新型污染物 DCF 的去除提供基础依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

稻壳来自农田水稻壳,其成分主要为纤维素、半纤维素、木质素和二氧化硅(SiO_2)纳米粒子等^[18]。将废弃的稻壳用去离子水冲洗干净并于 85 ℃ 的烘箱中干燥,用研磨机研磨成粉末,过筛(60 目)备用。实验试剂主要包括氢氧化钠(NaOH)、浓盐酸(HCl)、三氯化铁(FeCl_3)、硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、双氯芬酸钠(DCF)、硫酸钠(Na_2SO_4)、磷酸钠($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、氯化钠(NaCl)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、腐殖酸(humic acid, HA),以上药品均为分析纯及以上等级。

1.2 材料制备

在 25 ℃、180 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的吸附条件下,基于 300、400、500、600 ℃ 下制备的改性稻壳炭分别对 0~100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DCF 吸附预实验结果可知,在 300 ℃ 下制备的改性稻壳炭吸附效果最好,故本研究主要讨论 300 ℃ 稻壳炭的吸附特性。原始稻壳炭(BC)的制备是通过将上述过筛的稻壳炭粉末置于管式炉中,在 N_2 气氛下以 10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 300 ℃ 并保持 2 h 后取出用超纯水洗涤 3~5 次,烘箱 75 ℃ 干燥 12 h 制得,记为 BC300。铁铜改性的生物炭的制备过程是在先前研究^[19-21]的基础上有所改进,具体做法是将 5 g 过 60 目筛后的 BC300 加至等体积混合的 FeCl_3 (0.8 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 总计 50 mL 的混合溶液中,用 0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 1.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节 pH=5 后于 85 ℃、180 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡箱中振荡 24 h,然后在 75 ℃ 下干燥 12 h。将获得的样品在 N_2 气氛下以 10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 300 ℃ 并保持 2 h。随后,用超纯水洗涤 3~5 次,然后在 75 ℃ 下干燥 12 h,将制备的产物命名为 FCBC300。

1.3 生物炭表征

采用元素分析仪(EA)测定生物炭的元素组成(艾力蒙塔 UNICUBE);采用 ICP-OES/MS 测定生物炭的金属元素组成(美国 Agilent 720ES OES);通过场发射扫描电子显微镜(SEM)分析生物炭表面形貌特征(蔡司 Sigma 300, Oxford Xplore 50);通过傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对其表面官能团进行表征(赛默飞 Thermo Scientific Nicolet iS20);通过 X-射线衍射光谱(XRD)测定其组成成分(日本理学 rigaku Ultima IV);通过 pH 漂移法^[22]测定生物炭的零电位点(梅特勒-托利多 SevenCompact S220)。

1.4 吸附实验

吸附实验在恒温振荡箱中进行 24 h,温度保持在 25 ℃,转速为 180 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,实验结束吸取上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后,分析滤液中 DCF 质量浓度。DCF 质量浓度利用紫外分光光度法($\lambda=273 \text{ nm}$)进行测定^[23]。影响因素实验、吸附动力学及吸附等温线实验具体设置如下。

1) 溶液初始 pH 对吸附的影响。分别取 0.05 g 的生物炭到 100 mL 离心管中,加入 50 mL 初始质量浓度为 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DCF 溶液,利用 0.1~2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 NaOH 调节初始 pH 分别为 3、5、7、9、11,每组设置 3 个平行样、1 个空白。

2) 投加量对吸附的影响。分别取 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07 g 的生物炭到 100 mL 离心管中,加入 50 mL 质量浓度为 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的初始 DCF 溶液,调节初始 pH 为 7,每组设置 3 个平行样、1 个空白。

3) 共存阴离子及有机物 HA 对吸附的影响。分别制备含有 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DCF 和 5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的阴离子(SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 HCO_3^-)混合溶液,10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DCF 和 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ HA 的混合溶液,调节 pH 为 7,取 50 mL 于离心管中,分别加入 0.05 g 的 FCBC300 进行吸附实验,每组设置 3 个平行样、1 个空白。

4) 吸附动力学实验。制备质量浓度为 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DCF 溶液,调节 pH=7,取 50 mL 于离心管中,分

别加入 0.05 g 的 FCBC300, 分别在振荡一定时间后快速取样, 经 0.45 μm 滤膜过滤后测定清液中 DCF 质量浓度。

5) 吸附等温线实验。制备 50~100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DCF 溶液, 取 50 mL 于离心管中, 分别加入 0.05 g 的 FCBC300, 控制反应温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=7$ 、于 180 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡箱中振荡 24 h, 经 0.45 μm 滤膜过滤后测定。

1.5 数据统计

1) 稻壳炭对 DCF 的吸附量和去除率根据式 (1) 和式 (2) 计算。

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

$$R = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: Q_e 是吸附平衡时的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_e 是吸附平衡时 DCF 的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_0 是初始 DCF 的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 是 DCF 溶液的体积, L; m 是吸附剂的添加量, g; R 为去除率, %。

2) 吸附动力学模型。为研究 FCBC 对 DCF 的吸附机理, 分别利用准一级 (式 (3))、准二级模型 (式 (4)) 对其进行拟合。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (3)$$

$$t/Q_t = 1/(K_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (4)$$

式中: Q_e 是吸附平衡时的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Q_t 是 t 时刻对 DCF 的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; t 是吸附时间, min; K_1 、 K_2 分别是是一级、二级反应速率常数, min^{-1} 、 $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$;

3) 吸附等温线模型。为研究 FCBC 对 DCF 的吸附特性, 分别利用 Langmuir (式 (5)) 和 Freundlich 等温吸附模型 (式 (6)) 对其进行拟合。

$$1/Q_e = 1/Q_m + 1/C_e K_1/Q_m \quad (5)$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + n^{-1} \ln C_e \quad (6)$$

式中: Q_e 是吸附平衡时的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Q_m 是理论最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_e 是吸附平衡时 DCF 的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K_1 是 Langmuir 等温吸附常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; K_f 是 Freundlich 等温吸附常数, $\text{mg}^{(1-1/n)}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1}$; n 是 Freundlich 模型常数。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的表征

1) SEM、BET 分析。经扫描电子显微镜比较改性前后稻壳炭的结构变化, 结果如图 1 所示, BC300 表面孔隙较少且呈现为光滑的管束结构。而 FCBC300 表面出现了大量近似球形的颗粒物质, 并以链状聚集在一起, 这种团聚效应可能归因于纳米颗粒之间的磁力和范德华力, 表面变得凹凸粗糙且排列杂序无章, 这与 Fe-Cu/聚乙烯吡咯烷酮改性的生物炭 SEM 表征结果一致^[24-25]。以上结果表明金属氧化物颗粒可能成功负载到了稻壳炭的表面上, 具体负载情况需通过 XRD 进行进一步地分析印证。由图 2 可以看出, 2 种生物炭的孔径大多分布在 0~40 nm, 氮气吸脱附等温线均为具有滞后环的 IV 型等温线, 表明吸附剂含有大量介孔, 且孔径分布不均匀^[26]。由表 1 可知, 改性前后生物炭的平均孔径略微下降, 但比表面积由 2.717 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增加至 6.139 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 说明改性增加了生物炭的比表面积, 在静电引力下这可能有利于与更多的 DCF 接触, 同时改性生物炭表面负载的铁与铜可能通过与阴离子 DCF 的络合作用而加快反应速率^[27]。

2) XRD 分析。XRD 常用来定性表征物体的结晶度。FCBC300 和 BC300 的 XRD 图谱如图 3 所示, 在 $2\theta=20^{\circ}\sim 24^{\circ}$ 处均存在一个较宽的衍射峰, 说明该结构具有长程有序性, 这个重叠的衍射峰主要为无定型碳和 SiO_2 晶面。另外, 由图 3 中可以看出, 原始稻壳炭 (BC300) 在 $2\theta=26.68^{\circ}$ 处有一个尖锐的衍射峰, 该峰代表 SiO_2 的存在^[28]。改性后的炭在 $2\theta=20^{\circ}\sim 24^{\circ}$ 的衍射峰变宽大且平缓、 $2\theta=26.68^{\circ}$ 的衍射峰明显减弱, 可能一方面是由于 SiO_2 与氢氧化钠反应使得 SiO_2 的含量减少, 另一方面是由于改性稻壳炭乱层石墨结构微晶增多^[29]。另外, 观察发现 FCBC300 在 $2\theta=31.41^{\circ}$ 、 45.23° 出现了新的衍射峰, 分别对应 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[30-31],

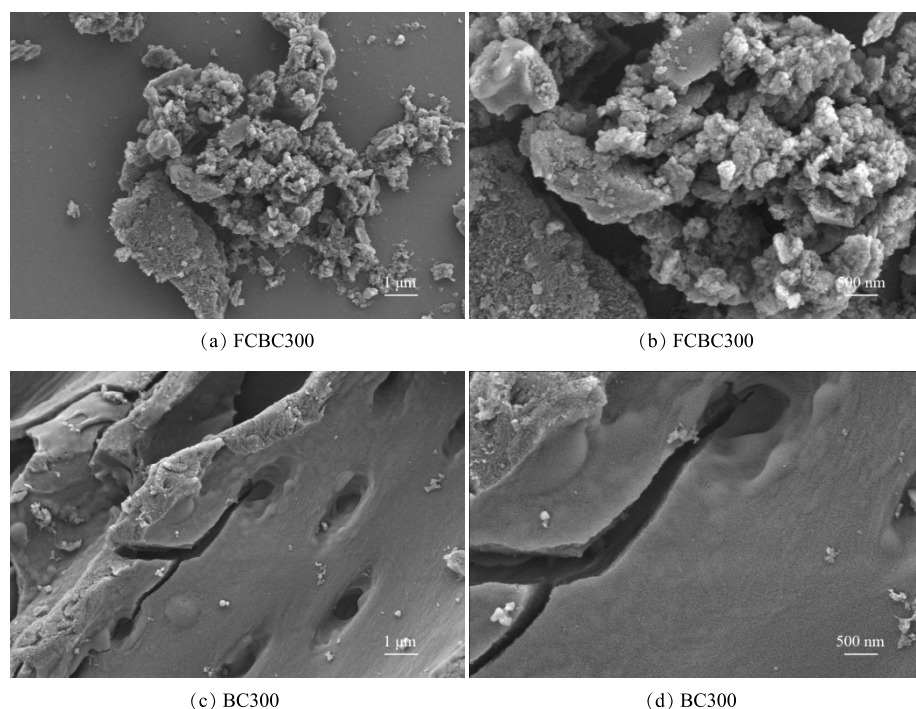


图1 FCBC300 和 BC300 的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of FCBC300 and BC300

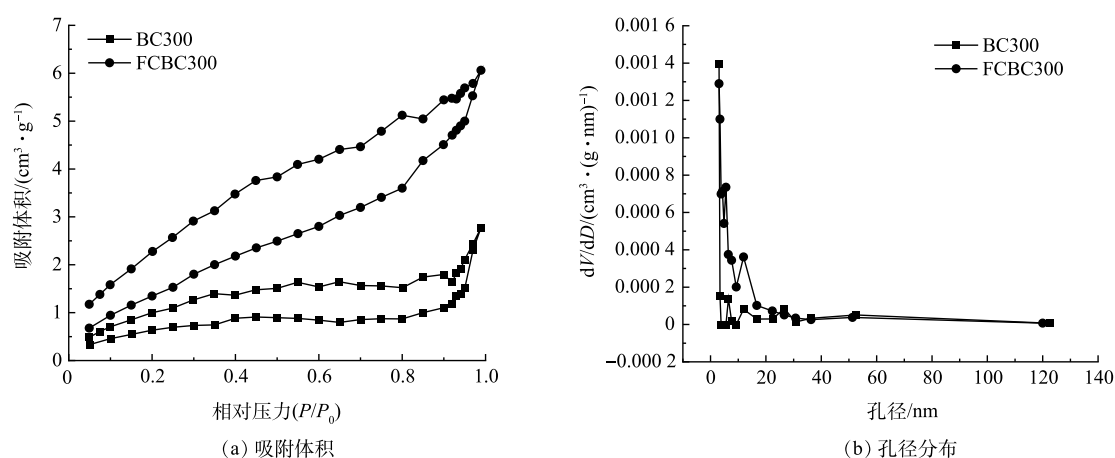


图2 BC300 和 FCBC300 的氮气吸脱附曲线和孔径分布图

Fig. 2 Nitrogen adsorption and desorption curves and pore size distribution of BC300 and FCBC300

在 $2\theta=35.77^\circ$ 、 39.40° 出现的衍射峰对应 CuO ^[32-33]。这进一步表明金属氧化物颗粒成功负载到了稻壳炭的表面上。但这些衍射峰并未发生明显变化,表明了无定形 Fe/Cu 的形成,这可能是主要活性吸附组分。

3) FTIR 分析。不同稻壳炭的 FTIR 分析如图 4 所示。可见, BC300 和 FCBC300 吸收峰的位置大致相同。在 3433 cm^{-1} 附近出现的衍射峰证明了—OH 的存在, 2926 cm^{-1} 附近的衍射峰为脂肪族化合物 C—H 的对称伸缩振动和非对称伸缩振动。在 1611 cm^{-1} 附近出现了芳环 $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动; 在 1436 cm^{-1} 附近出现了 C—H 面内弯曲振动峰;

表1 BC300 和 FCBC300 的比表面积、介孔孔径及孔容

Table 1 Specific surface area, mesopore size and volume of BC300 and FCBC300

生物炭	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	总孔容/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
BC300	2.717	6.315	0.004
FCBC300	6.139	6.110	0.008

在 794 cm^{-1} 附近出现的吸收峰, 则是由芳环 C—H 面外弯曲振动峰引起的。 $1\,090\text{ cm}^{-1}$ 附近可能为醇的 C—O 伸缩振动或者脂肪性 C—O—C 的伸缩振动; 在 $1\,383\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的吸收峰可能是—COOH 的 O=C—C 拉伸引起的, 且此处改性稻壳炭的吸收峰峰值略微增强, 说明含氧官能团数量有所增加; 改性稻壳炭在 617 cm^{-1} 处出现了一个新的吸收峰为 Cu—O/Fe—O 的振动吸收峰^[34], 这与 XRD 衍射光谱相对应。改性后不一定会引起稻壳炭表面官能团的显著变化, 主要含氧官能团均为—OH、C=O、—COOH, 这一研究结果与前人一致, 任洁青等^[35]通过 NaOH 和 FeCl_3 溶液制备的改性稻壳炭, 在改性前后仅峰面积与吸收强度发生了变化, 但吸收峰的位置基本一致。

4) 元素组成。生物炭的组成元素主要是 C、H、O、N 4 种元素。H/C 的摩尔比反映了生物炭的芳香性, H/C 与芳香性负相关, 芳香性越高, 物质的稳定性越好, 越不易分解; O/C 的摩尔比反映了生物炭的亲水性, O/C 与亲水性正相关; (O+N)/C 的摩尔比反映了生物炭的极性, (O+N)/C 与极性正相关。由表 2 可知, BC300 主要包含 C、H 和 O, FCBC300 主要包含 C、H、O、Fe 和 Cu, 表明 Fe、Cu 的成功负载。改性后, C、H 元素的含量分别从 48.48%、3.71% 升至 56.18%、3.75%, 其中 H 的升幅较小; O、N 元素的含量分别从

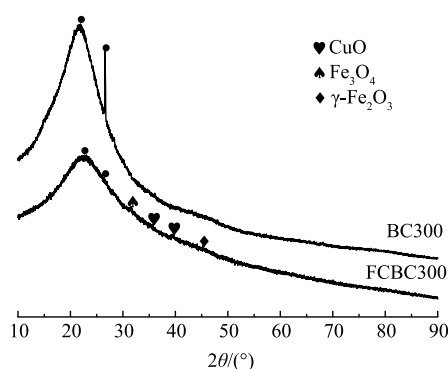


图3 BC300 和 FCBC300 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of BC300 and FCBC300

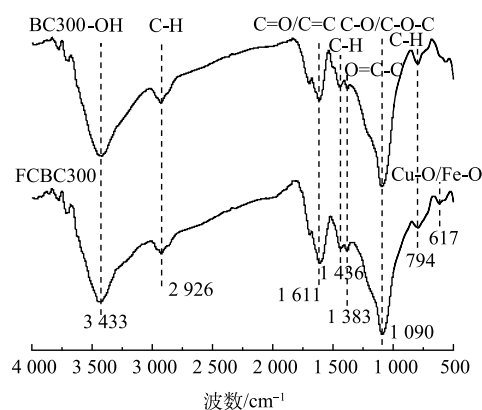


图4 BC300 和 FCBC300 的 FTIR 图谱

Fig. 4 FTIR spectra of BC300 and FCBC300

表2 BC300 和 FCBC300 的元素组成

Table 2 Elements content analysis of BC300 and FCBC300

吸附剂	元素组成						H/C	O/C	(O+N)/C
	C/%	H/%	O/%	N/%	Fe/%	Cu/%			
BC300	48.48	3.71	21.29	0.55	1.50×10^{-2}	2.00×10^{-4}	0.92	5.27	0.34
FCBC300	56.18	3.75	18.45	0.37	3.91	0.95	0.80	3.94	0.25

注: C、H、O、N 为质量百分比, H/C、O/C、(O+N)/C 为摩尔比。

21.29%、0.55% 降至 18.45%、0.37%, 其中 N 降幅最大, 这可能与热解过程中稻壳中的含 N 物质转化为 NO_x 、 NH_3 、HCN、HNCO 等气体逸出和分配至焦油中有关^[36]。因而, H/C、O/C、(O+N)/C 的值均变小, 分别下降了 0.12、1.33、0.09, 这表明改性后的稻壳热解过程中发生了脱氢聚合、脱羧和脱水反应^[37], 即改性后的生物炭芳香性增强, 物质稳定性好, 而含氧官能团含量、极性和亲水性降低, 说明 FCBC300 对 DCF 的去除可能与改性稻壳炭表面官能团与 DCF 之间的 π - π 相互作用有关^[9]。

2.2 溶液初始 pH 对吸附的影响

考虑到天然水体的 pH, 本研究主要探索 pH 在 3~11 范围内对 DCF 吸附的影响。由图 5(b) 可知, 原始稻壳炭 BC300 在 pH=3 时的去除率较高, 在 pH=5~11 内吸附性极弱, 几乎没有吸附。这能是因为强酸性条件下原始稻壳炭表面带正电荷, DCF 通过静电引力吸附到原始稻壳炭表面。而 pH $\geq$ 5 时, 原始稻壳炭表面带负电荷, DCF 主要以阴离子形式存在, 强大的静电斥力可能会阻碍 DCF 的吸附^[38]。经改性后的稻壳炭 FCBC300 吸附性有所提升, 在 pH=3 时去除效果最好, 随着 pH 升高去除率降低, 当 pH=11 时, 去除率下

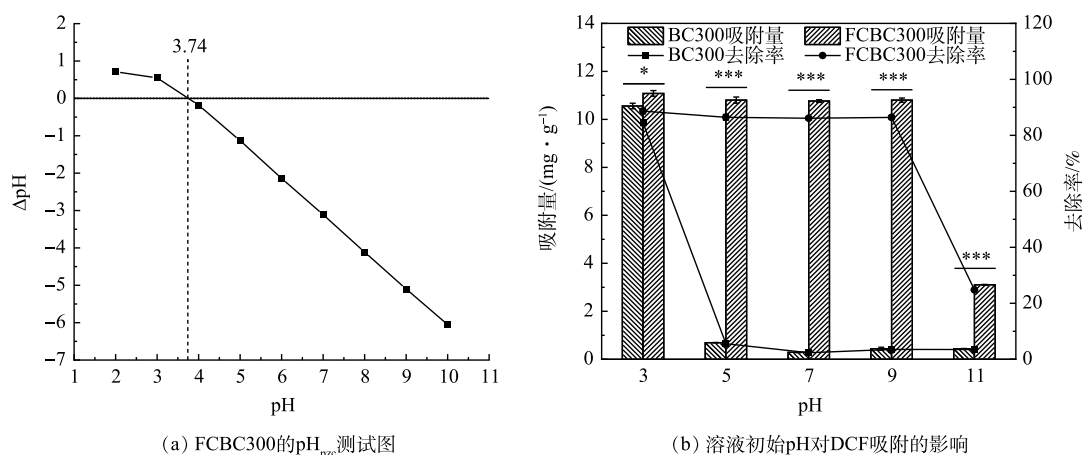


图 5 FCBC300 的 pH_{pzc} 测试图和溶液初始 pH 对 DCF 吸附效果的影响

Fig. 5 pH_{pzc} test diagram of FCBC300 and the effect of initial pH on the adsorption efficiency of DCF

降至 24.83%，吸附量下降至 $3.10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，这表明吸附剂对 DCF 的吸附是一个依赖 pH 的过程。另外，在 $pH=3\sim 9$ 内吸附量保持在 $10.76\sim 11.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，表明其具有较宽的 pH 适用范围。研究富含铁的微生物制备生物炭对 DCF 的吸附时也有类似发现^[39-41]，认为铁改性生物炭的 pH 耐受性是因为除了静电作用外，氢键作用、 π - π 相互作用等可能也发挥着重要作用。这在实际污水处理时具有更好降低成本的优势。而在 $pH=11$ 时去除率显著降低除了受 OH^- 与带负电的 DCF 竞争吸附位点外，还与 FCBC300 的表面零电荷点有关 ($pH_{pzc}=3.74$)。如图 5(a) 所示，当 $pH > pH_{pzc}$ 时，FCBC300 表面带负电，而 DCF 的 $pK_a=4.10$ ^[42]，在碱性条件下 DCF 阴离子占主导地位，所以随着 pH 升高静电斥力逐渐增大，从而减弱了 DCF 的吸附。值得注意的是，在 $pH=11$ 时，FCBC300 对 DCF 的吸附能力显著降低，但 FCBC300 的吸附容量仍远高于 BC300，约是其 8 倍，说明此时络合反应在其中也起着重要贡献，类似于针铁矿对 DCF 的吸附，在 $pH > pH_{pzc}$ 时的吸附是由于针铁矿与 DCF 表面羧基的络合^[43]。

2.3 投加量对吸附的影响

如图 6 所示，BC300 在中性条件下的吸附效果甚微，而 FCBC300 的吸附效果明显提升。随着投加量的增加，FCBC300 对 DCF 的单位吸附量逐渐下降，去除率上升后逐渐趋向平稳。投加量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时去除率为 80.66%，当投加量增加至 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时去除率达 87.87%，随后逐渐趋于平稳。在吸附的过程中，刚开始去除率随着投加量的增加而增加，是因为一开始 FCBC300 的活性位点与投加量成正相关，投加量越多对应的活性位点数越多，因而去除率快速增长^[44]；而 DCF 与 FCBC300 的质量比逐渐降低，导致单位质量生物炭对 DCF 的利用率降低，从而吸附量呈现下降趋势，这可能与改性稻壳炭在较高质量浓度下发生聚集降低表面活性位点有关^[45]。当达到一定程度时，去除率趋于平缓，这可能是由于大量 FCBC300 的加入改变了吸附剂/液体悬浮液的黏度，阻止了 DCF 在 FCBC300 表面的扩散^[46]。

2.4 共存阴离子及有机物 HA 的影响

生物炭在实际应用中往往会受到水体中阴离子和有机物的影响，不同阴离子 (SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 HCO_3^-) 及有机物 HA 对改性稻壳炭吸附过程中的影响如图 7 所示。FCBC300 的抗干扰能力较好，在

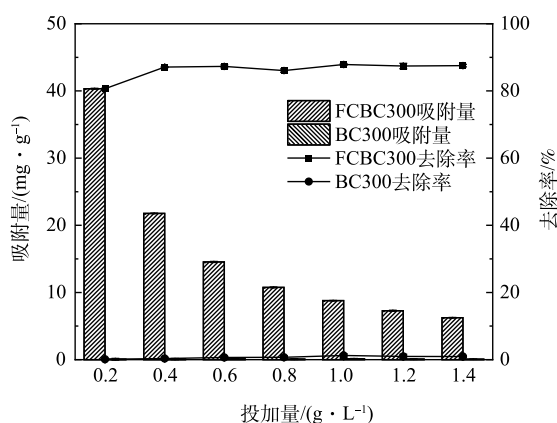


图 6 不同投加量对 DCF 吸附效果的影响

Fig. 6 Effects of different dosage on the adsorption efficiency of DCF

SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 和 HCO_3^- 共存的溶液中, DCF 的去除率最低, 仍可保持在约 83.76%, 其中 PO_4^{3-} 的存在不影响改性稻壳炭对 DCF 的吸附作用, 可能是由于在 $\text{pH}=7$ 的条件下, 改性稻壳炭表面带负电, 而 PO_4^{3-} 所带的负电荷最多, 与改性稻壳炭的静电斥力最大, 因而不影响改性稻壳炭对 DCF 的吸附; SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 对 DCF 的吸附存在抑制作用, 吸附量从 $8.80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 分别下降至 8.54、8.46、8.38 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 这可能与该 3 种离子所带的负电荷相对较少, 静电斥力减弱有关。此外, 共存阴离子会降低 DCF 的溶解度, 从而降低了边界层的传质推力^[47]。此外, 在不同阴离子存在下, FCBC300 对 DCF 的去除率下降均不足 5%, 说明其具有较好的抗阴离子干扰性。HA 对 DCF 的吸附存在明显抑制作用, 吸附量下降至 $0.61 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 这是因为相比 DCF 的羧基, HA 丰富的羧基、羟基、酚基等官能团可以通过氢键、络合作用、离子交换等方式与吸附剂及吸附剂表面的金属离子发生作用, 从而与 DCF 竞争 FCBC300 表面的吸附位点。在研究 HA 对二甲基胍酸在磁铁矿上吸附过程的影响时也有同样的结果, HA 与磁铁矿吸附剂之间的氢键、阳离子键桥、表面配位交换等作用抑制了磁铁矿对二甲基胍酸的去除^[48-49]。

2.5 吸附动力学

为更好地了解 FCBC300 对 DCF 的吸附行为, 本实验采用准一级动力学模型、准二级动力学模型对其吸附过程进行模拟分析, 结果见图 8 和表 3 所示。由表 3 可见, 准一级动力学和准二级动力学相关系数拟合度均较好 ($R^2>0.95$), 但准一级动力学模型的拟合度更优 ($R^2=0.972\ 4$), 且计算所得的理论吸附量 ($8.744\ 1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 与实际吸附量 ($8.79 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 更加接近, 说明 FCBC300 对 DCF 的吸附行为由 2 种方式共同作用, 以物理作用为主、化学作用为辅^[50]。

2.6 吸附等温线

分别用 Langmuir 等温吸附方程和 Freundlich 等温吸附方程对吸附数据进行拟合, 拟合曲线和参

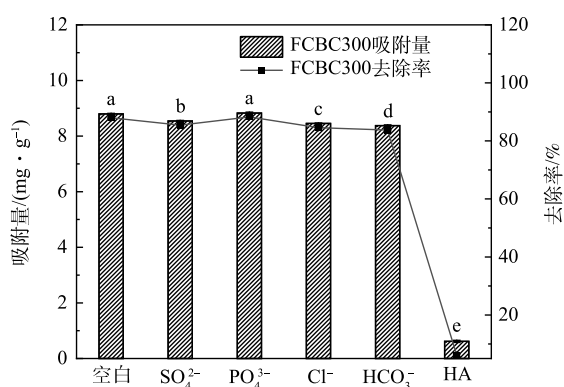


图7 共存竞争阴离子及有机物 HA 对 DCF 吸附效果的影响
Fig. 7 Effects of coexisting competitive anions and HA on the adsorption efficiency of DCF

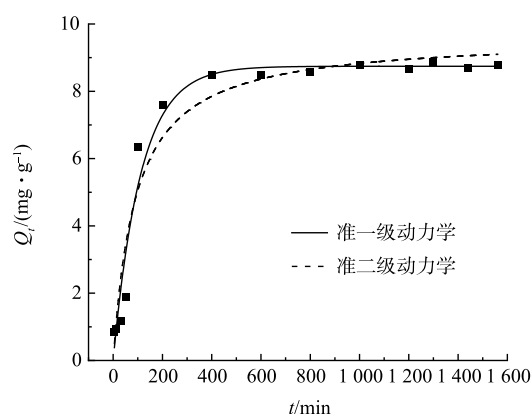


图8 FCBC300 的吸附动力学拟合
Fig. 8 Adsorption kinetics fitting of FCBC300

表3 FCBC300 的吸附动力学拟合参数

Table 3 Adsorption kinetics fitting parameters of FCBC300

生物炭 类型	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	$Q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	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
FCBC300	8.744 1	8.96×10^{-3}	0.972 4	9.626 7	1.15×10^{-3}	0.951 6

数分别如图 9 和表 4 所示, 平衡时的吸附量与 DCF 初始质量浓度呈正相关, 这可能是由于高质量浓度可以增加边界层的传质推理, 从而增加 FCBC300 与 DCF 之间的接触^[51]; Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程与实验数据均具有较好的相关性 ($R^2>0.96$), 但 Langmuir 的拟合程度更好 ($R^2=0.978\ 3$), 表明单层吸附是有利的, 这一结果与高铁酸钾活化多孔石墨生物炭高效去除水中 DCF 的结果一致^[52]。Langmuir 方程拟合计算出的最大吸附量理论值为 $476.190\ 5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 另外 $n>1$, 说明 FCBC300 对 DCF 的吸附过程易于进行。

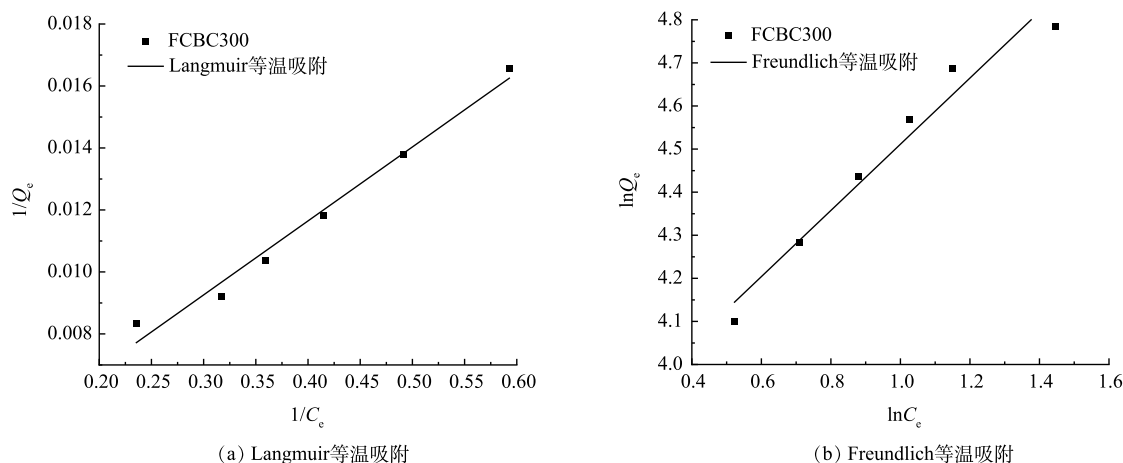


图 9 FCBC300 的吸附等温线拟合曲线

Fig. 9 Adsorption isotherm of FCBC300

表 4 FCBC300 的吸附等温线拟合参数

Table 4 Adsorption isotherm parameter of FCBC300

生物炭 类型	Langmuir方程			Freundlich方程		
	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_f/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	n	$K_f/(\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
FCBC300	476.190 5	0.087 9	0.978 3	1.301 7	42.222 8	0.962 5

综上所述,本研究旨在通过废弃物资源化利用,以稻壳为原料制备铁铜改性稻壳炭探究其对 DCF 的去除效果和影响因素。但由于实验条件和研究时间的有限性,本研究尚存在一定的不足之处,如本研究制备的材料采用二次热解的方法存在一定的经济损失,在后续的研究中可进一步探讨一次热解和二次热解对改性稻壳炭理化性质及吸附性能的影响;在影响 DCF 吸附的影响因素方面,除了本实验探究的部分阴离子和有机物 HA 的影响外,在实际水体中仍存在诸如 Na^+ 、 K^+ 、 NO_3^- 、药物等其他阴离子、阳离子和有机物等物质,这些因素均会影响吸附效果,在后续的研究中有待进一步的探究与完善。

3 结论

1) 改性后的稻壳炭表面粗糙,比表面积增大,孔隙结构以介孔为主;FCBC300 含有 Cu—O/Fe—O 的振动峰且芳香性增强、亲水性降低;表面的负载物包含 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 CuO ,但衍射峰强度较弱,表明了无定形 Fe/Cu 的形成。

2) FCBC300 处理 DCF 时,FCBC300 在初始 $\text{pH}=3\sim 9$ 的溶液中均具有较高的吸附能力,在 $\text{pH}=5\sim 9$ 的范围内,对 DCF 的吸附量约是 BC300 的 20 倍以上; PO_4^{3-} 不影响改性稻壳炭对 DCF 的吸附作用, SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 和 HA 则存在抑制作用。DCF 的去除机制以静电作用为主。

3) FCBC300 对 DCF 的吸附过程符合准一级动力学、Langmuir 等温吸附方程,这表明 FCBC300 对 DCF 的吸附是单层吸附,吸附过程由两种方式共同作用,以物理作用为主、化学作用为辅。

可见,铁铜改性稻壳炭对 DCF 的吸附能力明显提升,且具有较好的抗阴离子干扰性和 pH 缓冲性,本研究为废水处理中的 DCF 去除,提供了节本增效的新思路 and 基础数据。

参考文献

- [1] 王龙,朱丹,曹云霄,等.北京市污水处理厂出水中药物和个人护理品的季节变化及其生态风险评价[J].环境科学学报,2021,41(7): 2922-2932.
- [2] MIRIAM B, CARMEN C, PABLO A L. Monitoring the occurrence of pharmaceuticals in soils irrigated with reclaimed wastewater[J]. Environmental Pollution, 2018, 235: 312-321.
- [3] 王丽,陈凡,易皓,等.东江下游药物和个人护理品污染特征及风险评价[J].河南师范大学学报(自然科学版),2014,42(6): 79-85.
- [4] LI Z P, YU X P, YU F R, et al. Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products and artificial sweeteners in groundwater[J].

- Environmental science and pollution research international, 2021, 28(17): 20903-20920.
- [5] CARMONA E, ANDREU V, PICÓ Y. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water[J]. Science of the Total Environment, 2014, 484: 53-63.
- [6] JOACHIM S, BEAUDOUIN R, DANIELE G, et al. Effects of diclofenac on sentinel species and aquatic communities in semi-natural conditions[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 211: 111812.
- [7] TAOUIK N, BOUMYA W, JANANI F, et al. Removal of emerging pharmaceutical pollutants: A systematic mapping study review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(5): 104251.
- [8] 郑娜, 郑刘根, 张燕海, 等. 改性芦苇生物炭对水中硫酸盐的吸附性能及机理[J]. 环境工程学报, 2022, 16(12): 3916-3925.
- [9] LONAPPAN L, ROUISSI T, BRAR K S, et al. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics[J]. Bioresource Technology, 2018, 249: 386-394.
- [10] 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.
- [11] LIU SB, LI MF, LIU G, et al. Removal of 17 β -estradiol from aqueous solution by graphene oxide supported activated magnetic biochar: adsorption behavior and mechanism[J]. Taiwan Institute Chemical Engineers, 2019, 102: 330-339.
- [12] LIANG G W, HU Z Z, WANG Z W, et al. Effective removal of carbamazepine and diclofenac by CuO/Cu₂O/Cu-biochar composite with different adsorption mechanisms[J]. Environmental science and pollution research international, 2020, 27(36): 45435-45446.
- [13] ZHANG B, MEI M, LI K W, et al. One-pot synthesis of MnFe₂O₄ functionalized magnetic biochar by the sol-gel pyrolysis method for diclofenac sodium removal[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 381(P1).
- [14] YANG X, XU G, YU H, et al. Preparation of ferric-activated sludge-based adsorbent from biological sludge for tetracycline removal[J]. Bioresource Technology, 2016, 211: 566-573.
- [15] WU Y, YUE Q, GAO Y, et al. Performance of bimetallic nanoscale zero-valent iron particles for removal of oxytetracycline[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 69(7): 173-182.
- [16] DUAN J, ZHU H, XU F, et al. A new approach to 4-chlorophenol dechlorination on monometallic copper compared to its Cu/Fe bimetallic system[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304: 282-288.
- [17] MA J, ZHOU B, ZHANG H, et al. Activated municipal wasted sludge biochar supported by nanoscale Fe/Cu composites for tetracycline removal from water[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2019, 149: 209-219.
- [18] 丰祎. 生物质稻壳制备硅基(SiO₂、SiO_x和Si)/碳复合材料及其储锂性能的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2021, 209-219.
- [19] 张彦彬, 杨会国, 马丽萍, 等. 生物质热解制备多孔吸附材料的研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(11): 3101-3106.
- [20] SEPÚLVEDA P, RUBIO A M, BALTAZAR E S, et al. As(V) removal capacity of FeCu bimetallic nanoparticles in aqueous solutions: The influence of Cu content and morphologic changes in bimetallic nanoparticles[J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2018, 524: 177-187.
- [21] ELYOUNSSI K, HALIM M. An investigation on the texture and microstructure of carbonized charcoals produced by two-step pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 109: 258-265.
- [22] 谷娟. 餐厨垃圾水热炭的制备及对六价铬和布洛芬的吸附研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2022.
- [23] NAVARRO C, MILENA Y, PIRAJÁN M, et al. Processing of fique bagasse waste into modified biochars for adsorption of caffeine and sodium diclofenac[J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2021, 39(4): 1-16.
- [24] HOU W H, WANG S, LI Y, et al. Influence of modified biochar supported Fe-Cu/polyvinylpyrrolidone on nitrate removal and high selectivity towards nitrogen in constructed wetlands[J]. Environmental Pollution, 2021, 289: 117812-117812.
- [25] 朱建龙, 郭硕斌, 徐伟杰, 等. 纳米铁改性生物炭制备及其对含铬废水的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2023, 17(9): 2891-2898.
- [26] 吴嘉熙, 李凯, 孙鑫, 等. 载铜酒糟污泥生物炭对磷的吸附性能及机理[J]. 环境工程学报, 2022, 16(12): 3884-3894.
- [27] 梁金浩, 许兵, 张钰卿, 等. 金属盐改性活性氧化镁对饮用水中氟离子的去除性能[J]. 环境工程学报, 2023, 17(7): 2181-2191.
- [28] MENG F Y, SOMG M, CHEN Y Y, et al. Promoting adsorption of organic pollutants via tailoring surface physicochemical properties of biomass-derived carbon-attapulgite[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 28(9): 11106-11118.
- [29] 吕松磊. 稻壳基活性炭的制备、改性以及对苯酚的吸附机理研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [30] 陈涛. 稻壳基磁性活性炭的制备及其在水处理中的应用研究[D]. 南京: 东南大学, 2018.
- [31] 王江南, 孙晓雪, 杨玲辉等. 壳聚糖、铁锰改性稻壳生物炭的表征及其 Cd²⁺ 吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(9): 1964-1973.
- [32] WEI X Q, WANG X, GAO B, et al. Facile Ball-Milling Synthesis of CuO/Biochar Nanocomposites for Efficient Removal of Reactive Red 120[J]. ACS omega, 2020, 5(11): 5748-5755.
- [33] 刘佳乐. 生物炭负载铁铜双金属复合物活化氧气吸附和降解四环素[D]. 长沙: 湖南大学, 2022.
- [34] ANDRESSA C F, EDSON L F, GUILHERME L D. Preparation and characterization of NiFe₂O₄/activated carbon composite as potential magnetic adsorbent for removal of ibuprofen and ketoprofen pharmaceuticals from aqueous solutions[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 229: 828-837.
- [35] 任洁青, 王朝旭, 张峰, 等. 改性稻壳生物炭对水中 Cd²⁺ 的吸附性能研究[J]. 生态与农村环境学报, 2021, 37(1): 73-79.
- [36] 董智伟, 左宁, 王彦, 等. 热解污泥生物炭化学组成及环境效应研究进展[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(4): 479-484.
- [37] LEENA A P, KURIAN J. Hydrothermal carbonization of oily sludge for solid fuel recovery investigation of chemical characteristics and combustion behaviour[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 157: 105235.
- [38] SURIYANON N, PUNYAPALAKUL P, NGAMCHARUSSRIVICHAI C. Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 214: 208-218.
- [39] LUO H, ZHANG Y, XIE Y, et al. Iron-rich microorganism-enabled synthesis of magnetic biocarbon for efficient adsorption of diclofenac from aqueous solution[J]. Bioresource Technology, 2019, 282: 310-317.
- [40] BHADRA N B, SEO W P, JHUNG H S. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 301: 27-34.

- [41] FENG Z, ODELIUS K, RAJARAO K G, et al. Microwave carbonized cellulose for trace pharmaceutical adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 346: 557-566.
- [42] DAI C, GEISSEN S, ZHANG Y, et al. Selective removal of diclofenac from contaminated water using molecularly imprinted polymer microspheres[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(6): 1660-1666.
- [43] ZHAO Y, LIU F, QIN X. Adsorption of diclofenac onto goethite: Adsorption kinetics and effects of pH[J]. Chemosphere, 2017, 180: 373-378.
- [44] 李乃玮, 陈月琴, 罗维, 等. 壳聚糖/生物炭复合材料对 Cr 离子的吸附性能[J]. 应用化工, 2022, 51(2): 406-410+425.
- [45] LONAPPAN L, ROUISSI T, BRAR K S, et al. Adsorption of diclofenac onto different biochar microparticles: Dataset-Characterization and dosage of biochar[J]. Data in Brief, 2018, 16: 460-465.
- [46] SAJAB S M, CHIA H C, ZAKARIA S, et al. Citric acid modified kenaf core fibres for removal of methylene blue from aqueous solution[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(15): 7237-7243.
- [47] ZAHRA S, HOCHEOL S, AMIT B. Efficient removal of diclofenac and cephalexin from aqueous solution using Anthriscus sylvestris-derived activated biochar[J]. Science of the Total Environment, 2020, 745: 140789.
- [48] 才金玲, 谢玉洁, 刘兰军, 等. 腐殖酸的性质及应用进展[J/OL][J]. 应用化工, 2023, 52(12): 3418-3422+3427.
- [49] 谢青青, 马晓燕, 艾迪娅·阿不来提, 等. 腐殖酸对二甲基胍在磁铁矿上吸附过程的影响[J]. 环境化学, 2023, 42(2): 658-670.
- [50] 高琦, 黄海龙, 韩卢, 等. PEI 改性磁性壳聚糖微球的制备及其对布洛芬的吸附性能[J]. 功能高分子学报, 2020, 33(2): 165-171.
- [51] GAO T, SHI WS, ZHAO MX, et al. Preparation of spiramycin fermentation residue derived biochar for effective adsorption of spiramycin from wastewater[J]. Chemosphere, 2022, 296: 133902-133902.
- [52] TAM M T N, LIU Y, BASHIR H, et al. Efficient removal of diclofenac from aqueous solution by potassium ferrate-activated porous graphitic biochar: ambient condition influences and adsorption mechanism[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2019, 17(1): 291-291.

(责任编辑: 曲娜)

Performance of Fe/Cu modified rice husk biochar on diclofenac sodium adsorption

PEI Manyi¹, LI Mei¹, PEI Jianchuan^{1,*}, YANG Jinyan¹, SHAN Xiao², ZHENG Yanshi¹, LAI Yangyang¹, SONG Bohan¹, LIANG jiaju¹

1. College of Environment and Resources and Carbon Neutrality, Zhejiang A & F University, Hangzhou 311300, China;

2. Lin'an District Municipal Public Utilities and City Appearance and Sanitation Security Center, Hangzhou 311300, China

*Corresponding author, E-mail: jcp2012@zafu.edu.cn

Abstract Rice husk was used to prepare iron-copper modified biochar (FCBC300), and its physicochemical properties were characterized by using Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction spectroscopy, elemental composition analysis, and scanning electron microscopy. The effect and mechanism of diclofenac sodium (DCF) removal by FCBC300 were investigated through adsorption batch tests at different pH, interfering ions and organic humic acid (HA). The results showed that Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and CuO loading onto the surface of FCBC300 could increase its aromaticity and decrease its hydrophilicity, as well as largely increase the adsorption performance on DCF. The adsorption capacity of DCF on FCBC was about 20 times that of the unmodified rice husk charcoal at pHs of 5~9. Electrostatic interactions dominated the adsorption mechanism. The coexisting PO_4^{3-} had hardly effect on DCF removal, while coexisting SO_4^{2-} , Cl^- , and HCO_3^- slightly inhibited DCF removal with less than 5% reduction rate. HA had an obviously inhibitory effect on DCF adsorption on FCBC300. The fitting results with adsorption kinetic and isothermal modes revealed that the DCF adsorption process on FCBC300 was more consistent with the quasi-first-order kinetic model and the Langmuir model. The maximum adsorption capacity was estimated to be $476.190 \pm 5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. FCBC300 is a promising material for wastewater treatment because of its strong adsorption capabilities, anti-ion interference, and pH buffering capabilities.

Keywords rice husk biochar; modification; diclofenac sodium; adsorption