

生物炭对水中对乙酰氨基酚的 去除性能及机理研究

张彤宇,康静静,严乙洋,王 雨,王 号,李宵慧,陈 晔

(南京师范大学海洋科学与工程学院,江苏 南京 210023)

[摘要] 生物炭在水中非甾体类抗炎药(NSAIDs)吸附去除方面具有良好的应用前景。目前关于生物炭对 NSAIDs 去除过程和机理的报道较有限,尤其对于动态吸附的研究非常缺乏。以对乙酰氨基酚为研究对象,分别通过批次吸附实验和固定床吸附实验,研究了商业生物炭对其静态和动态吸附过程。伪二阶动力学模型和 Elovich 均能较好地拟合吸附动力学曲线,Langmuir 模型对吸附等温线的拟合程度大于 Freundlich 模型,吸附容量拟合值为 131.578 mg/g。固定床动态吸附实验表明生物炭添加量和流速均可显著影响其动态吸附过程,Thomas 模型、Yoon-Nelson 模型、Clark 模型和 BDST 模型均可对动态吸附过程进行较好的拟合和预测。研究表明,生物炭在大规模应用于水中对乙酰氨基酚的去除上具有良好的前景。

[关键词] 生物炭,对乙酰氨基酚,吸附,固定床

[中图分类号] X703 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2024)01-0063-09

Removal of Acetaminophen by Biochar from Aqueous Environment: Performance and Mechanisms

Zhang Tongyu, Kang Jingjing, Yan Yiyang, Wang Yu, Wang Hao, Li Xiaohui, Chen Ye

(School of Marine Science and Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Biochar is one of the most promising materials for non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) removal from aqueous environment. However, the relative study is far from complete and involved mechanisms are unclear, especially about the dynamic adsorption process. Batch adsorption and fixed-bed column experiments are conducted to investigate the removal of acetaminophen (AP) from aqueous environment by commercial biochar. The sorption kinetics are well fitted with Pseudo-second-order model and Elovich model. The adsorption isotherm could be better described by Langmuir model than Freundlich model, and the Langmuir maximum capacity is 131.578 mg/g. Biochar dosage and flow rate affect the dynamic adsorption removal process of fixed-bed columns. Thomas model, Yoon-Nelson model, Clark model and BDST model all well simulate and predict the column experimental data. The results indicate great application prospect of biochar in large-scale AP removal.

Key words: biochar, acetaminophen, adsorption, fixed-bed

药物及个人护理产品(pharmaceutical and personal care products, PPCPs)是环境中一类重要的新型有机污染物,对人类健康及生态环境产生严重威胁。非甾体类抗炎药(non-steroidal anti-inflammatory drugs, NSAIDs)是世界上使用量最多的药物之一,近年来在淡水、地下水等自然水体和污水处理厂废水中被频繁检出^[1-3]。研究表明,NSAIDs 可对多种生物生长生活产生影响并呈现不同程度的毒理效应^[4-6]。因此,开展水环境中 NSAIDs 高效去除方法研究非常必要。

吸附法具有操作简便、成本低等优点,是去除水环境中 PPCPs 污染的重要方法之一^[7-10]。研发吸附性

收稿日期:2023-03-01.

基金项目:国家自然科学基金项目(42107061)、江苏省自然科学基金项目(BK20210571)、江苏省高校自然科学基金项目(21KJB170023)、南京师范大学海洋科学与工程学院大学生创新创业计划项目。

通讯作者:李宵慧,博士,副教授,研究方向:污染物迁移、转化及修复. E-mail: xhli@njnu.edu.cn

能高、环境友好、性价比高的吸附材料是该领域的重要探索方向. 近年来,生物炭作为一种绿色高效的吸附材料受到越来越多的关注,在水溶液中 PPCPs 的去除中也得到了广泛的研究和应用^[11-14]. 目前关于生物炭吸附 NSAIDs 的报道还很有限^[15-17]. 尤其值得注意的是,已有关于生物炭吸附 PPCPs 的研究多通过静态批实验进行,而对于动态吸附过程的研究还非常缺乏,相关机理尚不十分清晰.

对乙酰氨基酚(acetaminophen, AP)是典型的 NSAIDs,是全球销售和使用最广泛的非处方药化合物之一,高消耗量导致其在环境中被广泛检出,对生态环境构成风险^[18-19]. 本研究选择 AP 为研究对象,通过静态批次实验,考察了商业生物炭对 AP 的吸附动力学及等温吸附过程;通过固定床吸附实验探究了生物炭对 AP 的动态吸附过程,分别考察了生物炭添加量和流速的影响;评估了生物炭对 AP 的吸附性能并探究其主导吸附机制. 本研究使用多种数值模型对实验数据进行拟合和预测,为生物炭在实际水体的 AP 去除应用提供理论指导.

1 材料和方法

1.1 实验材料

AP 购自阿拉丁生化科技股份有限公司. 先用去离子水制备浓度为 500 mg/L 的 AP 储备溶液,实验前用去离子水将其稀释至目标浓度. 使用紫外分光光度计在 257 nm 波长下进行 AP 浓度测定^[16].

本研究经过前期预实验选用商业木质生物炭(江苏中原活性炭公司)为吸附材料,生物炭经 900 °C 热解 6 h 获得,生物炭颗粒粒径大小为 200 目,在下文中称为 BC900. 通过场发射扫描电镜(JEOL JEM-1400 plus, 日本)对生物炭表面形貌及微观结构进行观测,使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, NEXUS870, 美国)测定反应前后生物炭样品的官能团,通过氮气吸附-脱附法(Micrometrics ASPS-2020)测定生物炭材料的比表面积和孔径分布特征.

滤除实验中采用高纯石英砂(Unimin-Le Sueur, MN, 美国, 20-26 目)做基础填充介质. 石英砂清洗如下:首先用自来水洗去表面灰尘,然后使用体积浓度为 10% 的硝酸浸泡 24 h 后搓洗以去除表面有机物及金属氧化物等,最后分别使用自来水和去离子水冲洗和润洗. 清洗干净的石英砂于 45 °C 条件下在烘箱中烘干备用.

1.2 实验方法

1.2.1 批实验

静态吸附实验均使用 40 mL 聚四氟乙烯离心管,在立式全温震荡培养箱(ZQLY, 上海知楚仪器有限公司)中于 25 °C, 125 rpm 条件下进行. 所有实验均设置 3 组平行实验和空白实验.

1.2.1.1 动力学实验

使用去离子水将 AP 母液稀释至浓度为 100 mg/L 的工作溶液,分别向每个离心管中加入 0.2 g BC900 和 20 mL AP 工作溶液放置于震荡培养箱中进行反应. 分别于 1、3、5、10、15、20、30、40、50、60、90、120、180、240、300、360 min 间隔取出样品,取出后立即使用 0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜进行过滤,并及时进行浓度测定. 分别选用伪一阶动力学模型、伪二阶动力学模型、Elovich 模型对实验数据进行拟合.

伪一阶动力学模型:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t); \quad (1)$$

伪二阶动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t; \quad (2)$$

Elovich 模型:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln ab + \frac{1}{b} \ln t; \quad (3)$$

式中, t 为吸附时间/min; q_t 为 t 时刻单位吸附剂上吸附质的质量/(mg/g); q_e 为达到吸附平衡时单位吸附剂上吸附质的质量/(mg/g); K_1 为伪一阶动力学反应速率常数/(1/min); K_2 为伪二级动力学反应速率常数/

(g/(mg·min)); a 为初始吸附速率/(mg/(g·min)); b 与表面覆盖程度和化学吸附活化能有关/(g/mg); $\frac{1}{b} \ln(ab)$ 表示 $\ln(t)$ 等于零时的吸附量, $\frac{1}{b}$ 的值表示可用于吸附的位点数.

1.2.1.2 等温吸附实验

配置初始浓度为 50~1 800 mg/L 的 AP 工作溶液,分别取 20 mL 不同浓度的 AP 溶液与 0.2 g BC900 混合,放置在离心管中进行反应. 反应 6 h 后取出样品进行过滤并测定浓度. 分别使用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对实验数据进行拟合.

Langmuir 模型:

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}; \quad (4)$$

Freundlich 模型:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}; \quad (5)$$

式中, Q_m 为最大单层吸附量/(mg/g); C_e 为吸附质在水溶液中的平衡浓度/(mg/L); K_L 为 Langmuir 常数/(L/mg); K_F 为 Freundlich 常数/(mg⁽¹⁻ⁿ⁾ Lⁿ/g); $1/n$ 为吸附强度.

1.2.2 固定床柱实验

通过固定床柱实验研究生物炭对 AP 的动态吸附效果. 使用丙烯酸柱(柱高 50 mm, 内径 16 mm) 开展实验, 在柱子的进出口均放置 50 μ m 孔径的不锈钢筛网, 以封存石英砂并分配流量. 如图 1 所示, 将适量生物炭装在石英砂之间, 装填过程中使用小锤轻敲振捣, 使得石英砂和生物炭尽量被均匀压实, 装柱过程尽量避免石英砂与生物炭颗粒混合. 装柱完成后使用蠕动泵(BT300-2J, Longer Pump, China)将去离子水自下而上注入柱中使介质完全浸湿. 记录使用的去离子水体积和石英砂重量, 计算所装填砂柱的孔隙体积(pore volume, PV).

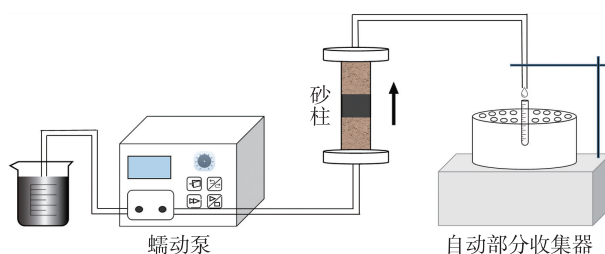


图 1 固定床装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of fixed-bed column

蠕动泵(BT300-2J, Longer Pump, China)将去离子水自下而上注入柱中使介质完全浸湿. 记录使用的去离子水体积和石英砂重量, 计算所装填砂柱的孔隙体积(pore volume, PV).

实验进行前首先用去 20 PV 去离子水以相应流速冲洗柱子以去除杂质并稳定柱子体系的水动力条件, 然后切换成浓度为 100 mg/L 的 AP 工作溶液. 使用自动收集器(BS-100A, 上海沪西分析仪器厂有限公司)收集流出端样品, 并及时进行测定. 实验分别考察了装填生物炭不同质量(0.1、0.2、0.4、0.6 g)和不同流速(0.5、1、1.5 mL/min)的影响. 固定床对 AP 的动态吸附过程用穿透曲线(穿出浓度 C vs 时间 t) 进行描述. 分别采用 Thomas 模型、Yoon-Nelson 模型、Clark 模型和 BDST 模型对实验结果进行拟和预测, 以期更好地探究不同条件下生物炭对 AP 的吸附性能^[20].

Thomas 模型:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{TH} q_t x}{v} - k_{TH} C_0 t; \quad (6)$$

Yoon-Nelson 模型:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(k_{YN} t - \tau k_{YN})}{1 + \exp(k_{YN} t - \tau k_{YN})}; \quad (7)$$

Clark 模型:

$$\frac{C_t}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + A e^{-nt}} \right)^{\frac{1}{n-1}}; \quad (8)$$

BDST 模型:

$$t = \frac{N_0}{C_0 u} h - \frac{1}{k C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right); \quad (9)$$

式中, C_0 和 C 分别为污染物的初始浓度和 t 时刻的浓度/(mg/L); k_{TH} 为 Thomas 速率常数/(mL/(min·mg)); q_t 为 t 时刻单位吸附剂上污染物的质量/(mg/g); v 为实验流速/(mL/min); x 为吸附剂的质量/g; t 为穿透时间/min; k_{YN} 为 Yoon-Nelson 吸附速率常数/(1/min); τ 为出水端 AP 浓度为进水端 AP 浓度一半时所需时间/min; A 和 r (1/min) 为 Clark 模型常数; n 为 Freundlich 等温线常数; N_0 为吸附剂的动态吸附能力/(mg/L); k 为吸附速率常数/(L/(mg·min)); u 为线性流速/(cm/min); h 为床层深度/cm.

2 结果与讨论

2.1 生物炭性质

如图 2 所示,扫描电镜结果显示生物炭颗粒的平滑表面和粗糙表面均有大量孔结构分布,这是高温热解生物炭的典型结构,发达的孔结构可为体系中污染物提供大量吸附位点. 傅里叶红外光谱结果显示,特征吸收峰主要分布在 $3\,423\text{ cm}^{-1}$ 和 $400\sim1\,600\text{ cm}^{-1}$ 波段($1\,580\text{ cm}^{-1}$, $1\,435\text{ cm}^{-1}$, $1\,228\text{ cm}^{-1}$, 874 cm^{-1}). $3\,423\text{ cm}^{-1}$ 附近的伸缩峰代表羟基 O—H 的存在, $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 处对应 C=C 伸缩振动^[21-23], $1\,435\text{ cm}^{-1}$ 处为 COOH 或 CHO 的振动^[24], $1\,011\sim1\,155\text{ cm}^{-1}$ 对应 C—O 吸收峰^[25], 874 cm^{-1} 处为芳香基 C—H 的伸缩峰^[24]. 对比生物炭反应前后的 FTIR 结果可以发现,原来 C=C、COOH、C—O 等丰富的官能团仍然存在,但反应后的生物炭的各峰振动频率有所变化. 吸附 AP 后生物炭在 $1\,228\text{ cm}^{-1}$ 处波峰变宽,在 497 cm^{-1} 处出现新的波动,证明了生物炭与 AP 之间的反应^[26]. 生物炭表面丰富的孔结构和官能团均有利于其对污染物产生吸附. 对生物炭进行氮气等温吸附-脱附曲线测试,根据 BET 方程计算,生物炭的比表面积为 $707.71\text{ m}^2/\text{g}$. 根据孔径分布分析生物炭孔体积为 $0.64\text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔直径为 3.64 nm ,这些均有利于生物炭对污染物的吸附.

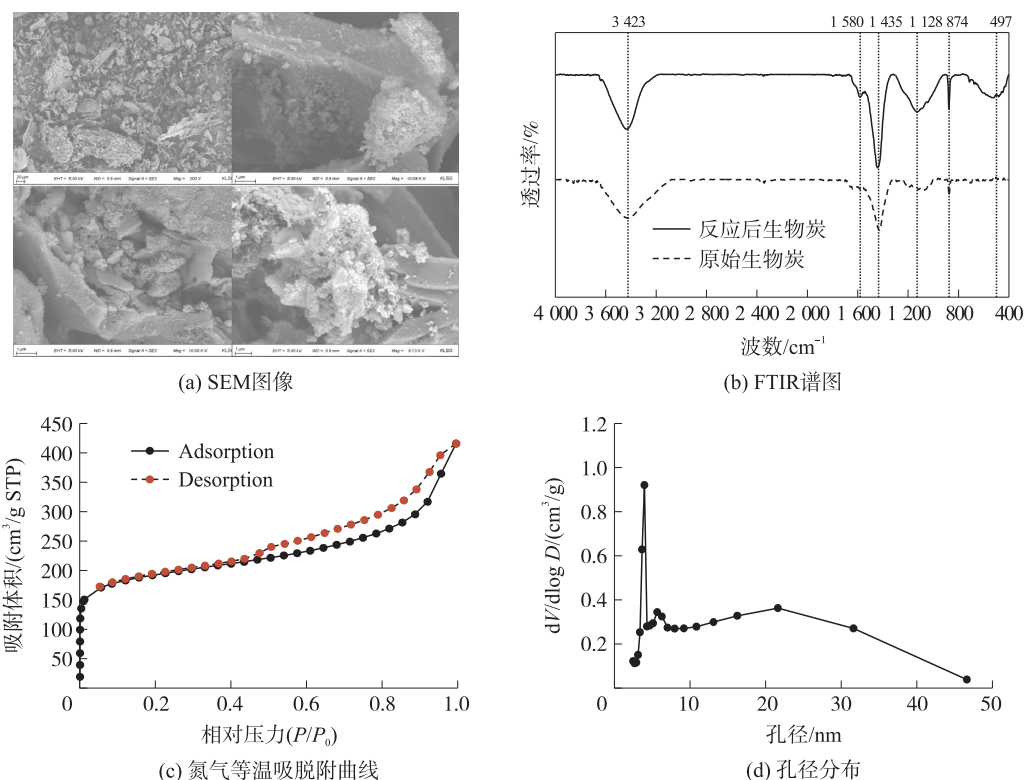


图 2 生物炭表征结果

Fig. 2 Characterization of BC900

2.2 批实验结果

生物炭对 AP 的吸附动力学结果如表 1 和图 3(a) 所示. BC900 对 AP 的吸附量在反应开始几分钟之内迅速增加,在前 5 min 吸附率达到 88.1%,此后吸附率缓慢下降并逐渐趋于吸附平衡,吸附平衡时对 AP 的吸附率约为 85%,吸附量为 85.161 mg/g . 该现象主要是因为,在吸附初始阶段,生物炭具有大量的吸附位点,且水溶液与生物炭颗粒表面具有较大的浓度差,随吸附时间延长,生物炭表面吸附位点被逐渐占据,浓

度差也相应减小^[16]. 相较于前人关于生物炭对 PPCPs 的吸附研究,BC900 对 AP 的吸附平衡时间较短^[21,25,27]. 伪一级动力学模型对动力学吸附结果拟合度较差($R^2 < 0.5$),伪二级动力学($R^2 = 0.99$)和 Elovich 模型($R^2 = 0.92$)拟合效果较好, $q_{e,cal}$ 和 $q_{e,exp}$ 之间的偏差较小. 该现象说明 BC900 对 AP 的吸附涉及化学吸附^[28].

表 1 生物炭吸附 AP 的吸附动力学模拟参数
Table 1 Parameters values for models of adsorption kinetics data of the BC900 to AP

伪二级动力学				Elovich		
$q_{e,exp}/(\text{mg/g})$	$q_{e,cal}/(\text{mg/g})$	$K_2/(\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min}))$	R^2	$\frac{1}{b}\ln(ab)$	$\frac{1}{b}/(\text{g/mg})$	R^2
85.161	84.034	0.006 5	0.99	72.715	1.933	0.92

注: $q_{e,exp}$ 为实验中得出的平衡吸附量; $q_{e,cal}$ 为模型计算得出的平衡吸附量; R^2 为模型拟合的相关系数.

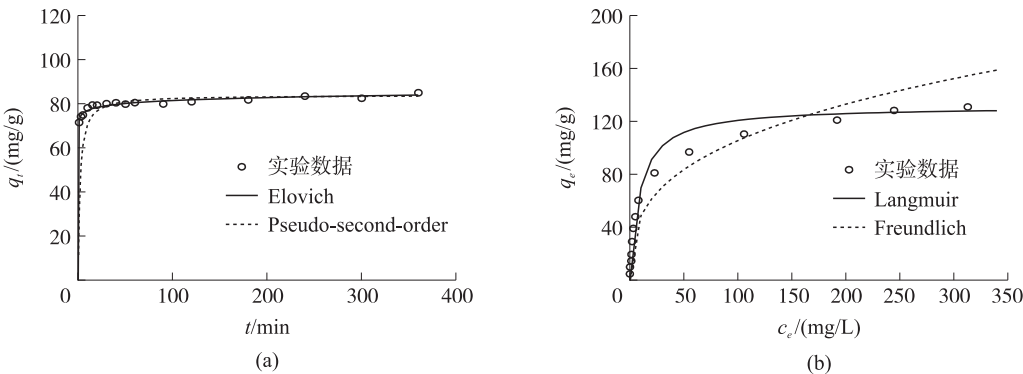


图 3 生物炭对 AP 的吸附动力学及等温吸附结果
Fig. 3 Adsorption kinetics(a) and isotherm(b) of the BC900 to AP

生物炭对 AP 的等温吸附结果如表 2 和图 3(b)所示. BC900 对 AP 的吸附量随 AP 平衡浓度的增大而增大,当平衡浓度大于 100 mg/L 后,吸附量增大幅度显著减小且逐渐趋于稳定. 在该实验条件下,BC900 对 AP 的最大吸附容量为 131.144 mg/g. Langmuir($R^2 = 0.99$)和 Freundlich($R^2 = 0.92$)模型均可较好地拟合等温吸附结果,表明 BC900 对 AP 的吸附受物理吸附和化学吸附等机制共同作用^[16,23]. Langmuir 中模拟值 K_L 为 0.114, Freundlich 模型中 $1/n$ 为 0.334,说明 BC900 对 AP 的吸附效率较高且结合力较强^[29]. Langmuir 模型中拟合得到的最大吸附量为 131.579 mg/g,与实验结果较为接近.

表 2 生物炭吸附 AP 的等温吸附模拟参数
Table 2 Parameters values for models of adsorption isothermal kinetics and data of the BC900 to AP

Langmuir			Freundlich		
$Q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2	$K_F/(\text{mg}^{(1-n)}\text{L}^n/\text{g})$	$1/n$	R^2
131.579	0.114	0.99	22.730	0.334	0.92

2.3 固定床吸附结果

2.3.1 生物炭添加量的影响

不同生物炭添加量对 AP 穿透曲线的影响如图 4(a)所示. 砂柱中生物炭的添加显著抑制了 AP 的穿出. 空白实验中 AP 快速穿出砂柱,在砂柱中几乎无滞留,在进样第 6 min 流出液浓度已达 96 mg/L. 相同流速下,随着生物炭质量的增加,AP 穿透时间逐渐延长. 生物炭添加量为 0.1、0.2、0.4、0.6 g 时对应的 AP 穿出时间分别为 8、31、271、623 min,意味着固定床装置达到吸附饱和所需的时间变长. 去除率结果显示,当添加生物炭的质量为 0.1 和 0.2 g 时,对 AP 的去除率分别为 11.91%和 28.75%. 随着添加生物炭质量增加到 0.4 和 0.6 g,固定床装置对 AP 的去除率分别提高至 68.66%和 66.70%. 以上结果表明,生物炭添加量的增加显著提高了其对 AP 的去除能力,这主要是因为加大吸附剂用量相当于增加了对 AP 的有效吸附位点,同时 AP 与生物炭的接触时间变长. 通过计算求得平衡吸附量,发现生物炭添加量为 0.4 g 时的平衡吸附量为 159.93 mg/g,略低于生物炭添加量为 0.6 g 时的平衡吸附量 162.74 mg/g.

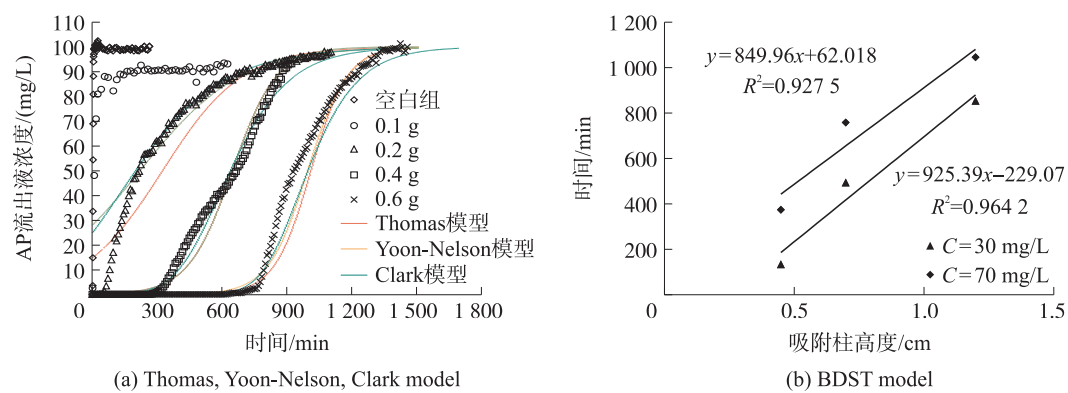


图 4 不同质量生物炭夹层条件下 AP 去除结果及模型拟合

Fig. 4 Removal of AP in fixed-bed columns packed with BC900 at different dosage

为进一步了解生物炭对 AP 的去除机理,分别选用 Thomas 模型、Yoon-Nelson 模型、Clark 模型和 BDST 模型对穿透曲线进行拟合,结果如表 3、表 4 所示。模型中速率常数(k_{TH} , k_{YN})均随着生物炭量的增加而增大,说明生物炭量的增加导致吸附速率增大,与实验结果一致。Thomas 模型计算得到的吸附量分别为 160.66、160.13、168.40 mg/g,与实验值 158.71、159.93、162.74 mg/g 较为接近,说明 Thomas 模型能够较好地拟合 BC900 对 AP 的动态吸附。Yoon-Nelson 模型中 τ 表示穿透浓度为流入液浓度 50%时所对应的时间,拟合结果表明随生物炭量的增加 τ_{cal} 不断增大,与实验值 τ_{exp} 的变化趋势一致。相较于 Thomas 模型和 Yoon-Nelson 模型,Clark 模型拟合表现出较高的相关系数。模型常数 A 和 r 均随着生物炭量的增加而增大,尤其是在生物炭添加量为 0.6 g 时, A 值陡增,说明随着生物炭量的增加,AP 溶液与生物炭的接触面积增大,吸附速率加快。使用 BSDT 模型进一步对生物炭去除 AP 的性能进行模拟和预测,如图 4(b) 所示。拟合参数见表 4,分别选取 AP 穿出浓度为 30、70 mg/L 时的穿透点(t_{30} 和 t_{70}),将对应穿透时间与对应的生物炭高度(0.45、0.7、1.2 cm)进行线性拟合。结果表明 AP 穿出时间和生物炭高度之间存在较好的线性关系($R^2>0.92$),说明 BDST 模型能够较好地描述生物炭层高度与穿透时间的关系。当穿透点从 t_{30} 增加为 t_{70} 时,吸附速率常数 k 由 3.698×10^{-5} 增加到 1.366×10^{-4} , k 值越大说明其吸附速率越大。从穿透曲线中可以看到,两个穿透点皆位于快速吸附阶段,该过程生物炭不断与 AP 接触,吸附速率不断变大。而吸附容量 N_0 的值越大,表示其越不容易在短时间内被穿透^[30]。为了验证 BDST 模型的有效性,计算了两种穿出浓度条件下实际穿出时间(t_{exp})和理论穿出时间(t_{cal})之间的相对误差 ε ,结果表明 BDST 模型能够为指导生物炭过滤器去除 AP 的大规模设计和运行提供一定的参考和帮助。

表 3 生物炭对 AP 的动态吸附拟合曲线参数

Thomas					Yoon-Nelson				
x/g	$v/(mL/min)$	$k_{TH}/(mL/(min\cdot mg))$	$q_0/(mg/kg)$	R^2	x/g	$v/(mL/min)$	$k_{YN}/(1/min)$	τ_{cal}/min	R^2
0.2	1.0	0.000 054	160 655.00	0.79	0.2	1.0	0.004 3	220.09	0.97
0.4	1.0	0.000 098	160 132.50	0.90	0.4	1.0	0.009 8	647.00	0.90
0.6	1.0	0.000 119	168 403.36	0.92	0.6	1.0	0.011 0	995.09	0.94
0.4	0.5	0.000 067	173 281.72	0.84	0.4	0.5	0.005 3	1 433.36	0.82
0.4	1.5	0.000 127	159 989.17	0.87	0.4	1.5	0.012 7	426.80	0.87
Clark									
x/g	$v/(mL/min)$	A	$r/(1/min)$	n	R^2				
0.2	1.0	0.464 7	0.004	1.273 885 35	0.98				
0.4	1.0	9.610 7	0.006	1.273 885 35	0.95				
0.6	1.0	224.040 0	0.007	1.273 885 35	0.99				
0.4	0.5	68.350 0	0.004	1.273 885 35	0.96				
0.4	1.5	11.144 0	0.01	1.273 885 35	0.95				

注: τ_{cal} 为出水端浓度为进水端浓度一半时的模拟时间; R^2 为模型拟合的相关系数。

2.3.2 流速的影响

当固定床装置中生物炭添加量为 0.4 g 时,考察流速对 AP 去除的影响. 如图 5 所示,AP 穿透时间随流速增大而逐渐缩短. 流速为 0.5、1.0、1.5 mL/min 时,对应的穿透时间分别为 760、271、210 min. 从穿透曲线形状来看,随着实验流速的增加,穿透曲线上升阶段斜率变大,意味着固定床装置达到吸附饱和所需的时间变短. 很多文献中也报道了相同的研究结果^[31-34]. 随流速变大,AP 与生物炭接触时间变短,AP 与生物炭表面官能团发生相互作用的有效性降低. 此外,随着流速增大,水流剪切力增大,不利于 AP 滞留^[20,35-36]. 0.5、1.0、1.5 mL/min 条件下对应 AP 的去除率分别为 56.65%、68.66%、56.75%,分别对应平衡吸附量 163.98、159.93、154.90 mg/g. 不同流速条件下 Thomas 模型、Yoon-Nelson 模型和 Clark 模型均取得了较好的拟合结果. Thomas 模型中吸附量模拟值 q_0 随着流速的增加而减小, τ 值随流速增加而不断减小,与实验结果变化趋势一致. Clark 模型表现出最高的相关系数,进一步证实了其在固定床生物炭过滤器的设计和操作中的可行性.

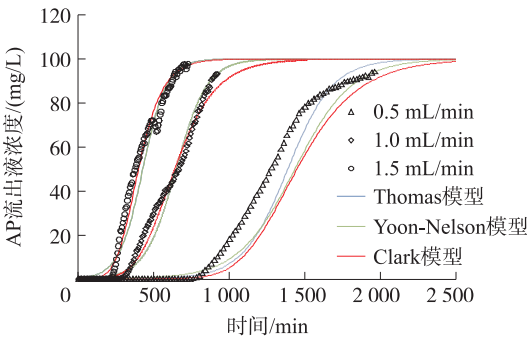


图 5 不同流速条件下 AP 的穿透曲线及拟合曲线
Fig. 5 Breakthrough curves of AP in fixed-bed columns packed with BC900 with different flow velocities

表 4 BDST 模型对 AP 去除的模拟及预测参数

Table 4 Simulation and prediction parameters of AP removal by BDST model

C/C_0	h/cm	$u/(\text{cm}/\text{min})$	$t_{\text{exp}}/\text{min}$	$t_{\text{cal}}/\text{min}$	$\varepsilon/\%$	$k/(\text{L}/(\text{mg}\cdot\text{min}))$	$N_0/(\text{mg}/\text{L})$	R^2
0.3	0.45	0.497	135.90	187.36	27.5	3.699×10^{-5}	46 025.12	0.964 2
	0.7	0.497	495.89	418.70	18.4			
	1.2	0.497	855.67	881.40	2.9			
0.7	0.45	0.497	375.90	444.50	15.4	1.366×10^{-4}	42 273.54	0.927 5
	0.7	0.497	759.89	656.99	15.7			
	1.2	0.497	1 047.67	1 081.97	3.2			

注: t_{exp} 和 t_{cal} 分别为穿出时间的实际值和理论值; ε 为相对误差; R^2 为模型拟合的相关系数.

3 结论

本文以对乙酰氨基酚和商业生物炭 BC900 为研究对象,通过静态批次实验进行了生物炭对 AP 的吸附动力学及等温吸附实验. 在此基础上通过固定床吸附实验研究了生物炭对 AP 的动态吸附过程,分别考虑了生物炭添加量和流速的影响. 研究表明生物炭 BC900 对 AP 具有较高的吸附容量,且吸附速率大. Langmuir 模型比 Freundlich 模型能更好地拟合等温吸附过程及最大吸附容量,伪二阶动力学模型和 Elovich 模型对 AP 吸附动力学曲线拟合度均较高,说明 AP 在生物炭上的吸附涉及多元化机制. 生物炭对 AP 的动态吸附过程受生物炭添加量及系统流速的影响. Thomas 模型、Yoon-Nelson 模型、Clark 模型和 BDST 模型均可较好地拟合和预测动态吸附过程. 研究表明生物炭作为一种经济高效、环境友好的吸附材料,对于大规模应用于修复水中对乙酰氨基酚污染具有良好的前景. 值得注意的是,实际 PPCPs 类废水中物质组分复杂多样,体系中其他物质的存在对生物炭对目标污染物的吸附性能和机制均可能产生影响,因此要准确评估生物炭在实际场景下的应用,还需开展进一步研究.

[参考文献](References)

[1] PEREIRA A, SILVA L, LARANJEIRO C, et al. Selected pharmaceuticals in different aquatic compartments: Part I-source, fate and occurrence[J]. Molecules, 2020, 25(5): 1026.

[2] RASTOGI A, TIWARI M K, GHANGREKAR M M. A review on environmental occurrence, toxicity and microbial degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 300: 113694.

[3] TYUMINA E A, BAZHUTIN G A, CARTAGENA G6MEZ A D P, et al. Nonsteroidal anti-inflammatory drugs as emerging contaminants[J]. Microbiology, 2020, 89(2): 148-163.

- [4] BACSI I, B-BERES V, KOKAI Z, et al. Effects of non-steroidal anti-inflammatory drugs on cyanobacteria and algae in laboratory strains and in natural algal assemblages[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 212: 508–518.
- [5] PAWLOWSKA B, TELESINSKI A, BICZAK R. Effect of diclofenac and naproxen and their mixture on spring barley seedlings and *Heterocypris incongruens*[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2021, 88: 103746.
- [6] SIEMIENIUK A, LUDYNIA M, RUDNICKA M. Response of two crop plants, *Zea mays* L. and *Solanum lycopersicum* L., to diclofenac and naproxen[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, 22(16): 8856.
- [7] 卜庆伟, 张鑫, 余刚. 吸附法去除水中典型药物及个人护理品的研究进展[J]. *环境工程*, 2021, 39(2): 1–9.
- [8] AKHTAR J, AMIN N A S, SHAHZAD K. A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption[J]. *Desalination and Water Treatment: Science and Engineering*, 2015, 57(27): 12842–12860.
- [9] PRIYA A K, GNANASEKARAN L, RAJENDRAN S, et al. Occurrences and removal of pharmaceutical and personal care products from aquatic systems using advanced treatment—A review[J]. *Environmental Research*, 2022, 204: 112298.
- [10] OBA S N, IGHALOA J O, ANIAGOR C O, et al. Removal of ibuprofen from aqueous media by adsorption: A comprehensive review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 780: 146608.
- [11] DU Y D, ZHANG X Q, SHU L, et al. Safety evaluation and ibuprofen removal via an *Alternanthera philoxeroides*-based biochar[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(30): 40568–40586.
- [12] ZHANG M, SHEN J L, ZHONG Y C, et al. Sorption of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from water and wastewater by carbonaceous materials: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2022, 52(1–6): 727–766.
- [13] 吴阳, 刘振中, 江文, 等. 生物炭对几类常见新兴污染物去除的研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(5): 2839–2851.
- [14] SHAHRAKI Z M, MAO X W. Biochar application in biofiltration systems to remove nutrients, pathogens, and pharmaceutical and personal care products from wastewater[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2022, 51(2): 129–151.
- [15] ANFAR Z, ZBAIR M, AIT AHSIANE H, et al. Microwave assisted green synthesis of Fe_2O_3 /biochar for ultrasonic removal of nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceuticals[J]. *RSC Advance*, 2020, 10: 11371–11380.
- [16] LUO R, LI X H, XU H X, et al. Effects of temperature, solution pH, and ball-milling modification on the adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs onto biochar[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2020, 105(3): 422–427.
- [17] NAIMA A, AMMAR F, ABDELKADER O, et al. Development of a novel and efficient biochar produced from pepper stem for effective ibuprofen removal[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 347: 126685.
- [18] SUMALINOG D A G, CAPAREDA S C, DE LUNA M D G. Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 210: 255–262.
- [19] PATEL M, KUMAR R, PITTMAN J C U, et al. Ciprofloxacin and acetaminophen sorption onto banana peel biochars: Environmental and process parameter influences[J]. *Environmental Research*, 2021, 201: 111218.
- [20] ZHENG Y L, WANG B, WESTER A E, et al. Reclaiming phosphorus from secondary treated municipal wastewater with engineered biochar[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 460–468.
- [21] 吴伟健, 陈艺杰, 李高洋, 等. 水稻秸秆生物炭对镉污染农田中番茄产量和品质的影响机制[J]. *农业环境科学学报*, 2022, 41(3): 492–503.
- [22] 刘总堂, 邵江, 李艳, 等. 碱改性小麦秸秆生物炭对水中四环素的吸附性能[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(8): 3736–3743.
- [23] 商岑尧, 顾若婷, 张强, 等. 秸秆生物炭吸附对乙酰氨基酚的机制及其位能分布特征[J]. *环境科学*, 2022, 43(9): 4888–4901.
- [24] CHEN D, WANG X B, WANG X L, et al. The mechanism of cadmium sorption by sulphur-modified wheat straw biochar and its application cadmium-contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 714: 136550.
- [25] 单锐, 谈莉, 陈凤鸣, 等. 改性山竹壳炭对废水中 $\text{Ni}(\text{II})$ 的吸附效果与机理研究[J]. *安全与环境学报*, 2022, 22(6): 3473–3483.
- [26] CHAKRABORTY P, BANERJEE S, KUMAR S, et al. Elucidation of ibuprofen uptake capability of raw and steam activated biochar of *Aegle marmelos* shell: Isotherm, kinetics, thermodynamics and cost estimation[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 118: 10–23.
- [27] 陈天涯, 袁木子, 张舒羽, 等. 老化秸秆生物炭对诺氟沙星吸附特性的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2022, 41(5): 1047–

- 1057.
- [28] 宋豆豆,李莉,刘伟婷. 玉米秸秆改性生物炭对磺胺类抗生素的吸附特性[J]. 生态与农村环境学报,2021,37(11): 1473–1480.
- [29] LIU L,LIU Y J. Biosorption isotherms,kinetics and thermodynamics[J]. Separation and Purification Technology,2008,61(3): 229–242.
- [30] 孔郑磊,李晓晨,杨继利,等. 改性荔枝皮对水中 Pb(II) 的动态吸附特性[J]. 环境科学研究,2014,27(10):1186–1192.
- [31] FAN Z X,ZHANG Q,GAO B,et al. Removal of hexavalent chromium by biochar supported nZVI composite:Batch and fixed-bed column evaluations,mechanisms,and secondary contamination prevention[J]. Chemosphere;Environmental Toxicology and Risk Assessment,2019,217:85–94.
- [32] DALHAT M A,MU'AZU N D,Essa M H. Generalized decay and artificial neural network models for fixed-Bed phenolic compounds adsorption onto activated date palm biochar[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering,2021,9:104711.
- [33] DAS L,SENGUPTA S,DAS P,et al. Experimental and numerical modeling on dye adsorption using pyrolyzed mesoporous biochar in batch and fixed-bed column reactor: Isotherm,thermodynamics,mass transfer,kinetic analysis[J]. Surfaces and Interfaces,2021,23:100985.
- [34] ZHANG Y P,YUE X P,XU W W,et al. Amino modification of rice straw-derived biochar for enhancing its cadmium(II) ions adsorption from water[J]. Journal of Hazardous Materials,2019,379:120783.
- [35] KUNDU S,GUPTA A K. As(III) removal from aqueous medium in fixed bed using iron oxide-coated cement(IOCC): Experimental and modeling studies[J]. Chemical Engineering Journal,2007,129(1–3):123–131.
- [36] DONG S A,SUN YY,WU J C,et al. Graphene oxide as filter media to remove levofloxacin and lead from aqueous solution[J]. Chemosphere,2016,150:759–764.

[责任编辑:严海琳]