

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.04.2016080701

马锋锋, 赵保卫. 玉米芯生物炭吸附水中对硝基苯酚的特性[J]. 环境化学, 2017, 36(4): 898-906.

MA Fengfeng, ZHAO Baowei. Adsorption characteristics of *p*-nitrophenol in aqueous solution by corncob biochar[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(4): 898-906.

## 玉米芯生物炭吸附水中对硝基苯酚的特性\*

马锋锋 赵保卫\*\*

(兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州, 730070)

**摘 要** 以玉米芯为原料制备玉米芯生物炭(CCBC), 探讨其对水中对硝基苯酚(PNP)的吸附特性, 同时运用扫描电镜、傅里叶红外光谱、比表面积仪和元素分析对生物炭的理化性质进行表征, 考察了溶液 pH 值和生物炭投加量对 CCBC 吸附 PNP 的影响。结果表明, 在溶液 pH 值在 2.0—11.0 范围内, 随着溶液 pH 值的升高, CCBC 对 PNP 的吸附量持续减小, 最佳溶液 pH 值应在 2.0—7.0 范围内。CCBC 对 PNP 的吸附在 4 h 时达到平衡, Elovich 模型可以很好地拟合动力学数据, 且颗粒内扩散不是唯一的控速步骤。吸附等温线符合 Sips 模型 ( $R^2 > 0.98$ ), 最大吸附量为  $64.11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。热力学结果表明, CCBC 对 PNP 的吸附是一个自发的吸热过程。PNP 在 CCBC 上的吸附机制包括分配作用和表面吸附作用, 且以表面吸附作用为主。

**关键词** 生物炭, 玉米芯, 吸附, 对硝基苯酚, 水处理。

## Adsorption characteristics of *p*-nitrophenol in aqueous solution by corncob biochar

MA Fengfeng ZHAO Baowei\*\*

(School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou, 730070, China)

**Abstract:** Removal of *p*-nitrophenol (PNP) from aqueous solution using corncob-derived biochar (CCBC) as an adsorbent was investigated. CCBC was characterized by SEM, FTIR, BET surface area and elemental analysis. The effects of solution pH, and adsorbent dosage on the adsorption performance of CCBC to PNP, and the adsorption kinetics, adsorption isotherms and adsorption thermodynamics were investigated. The adsorption capacity of PNP decreased with an increase of solution pH from 2.0 to 11.0, and the optimal pH value range was from 2.0 to 7.0. The adsorption of PNP onto CCBC reached equilibrium within 4 h. The kinetic data were well fitted by the Elovich model, and the intra-particle diffusion was not the sole rate-limiting step. The maximum adsorption capacity of CCBC for PNP was  $64.11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . The Sips isotherm ( $R^2 > 0.98$ ) was the best one to describe the adsorption behavior. The thermodynamic analysis indicated that the adsorption processes of PNP onto CCBC was spontaneous and endothermic. The sorption mechanism of CCBC was a combination of surface adsorption and partition, and dominated by surface adsorption.

**Keywords:** biochar, corncob, adsorption, *p*-nitrophenol, wastewater treatment.

2016 年 8 月 7 日收稿 (Received: August 7, 2016).

\* 国家自然科学基金 (21167007, 21467013) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (20136204110003) 资助。

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (21167007, 21467013) and Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20136204110003).

\* \*\* 通讯联系人, Tel: 0931-4938017, E-mail: zhbw2001@sina.com

**Corresponding author,** Tel: 0931-4938017, E-mail: zhbw2001@sina.com

对硝基苯酚(PNP)属于弱酸性、可离子化的极性有机化合物,是一种重要的有机合成材料。此外,它还是合成农药、燃料、医药等精细化学品的中间体,在生产上述产品时会产生大量的含 PNP 废水<sup>[1]</sup>。PNP 难以被生物降解,有致癌作用,在环境中停留时间长,是环境优先控制污染物。目前,从废水中去除 PNP 的方法主要有萃取法、超声波分解法、光催化氧化法、生物处理法和吸附法等<sup>[2-3]</sup>。吸附法由于操作简单、高效等优点在废水处理中有广泛的应用。吸附剂的吸附性能是决定吸附技术去除污染物效率的主要因素。常用的去除 PNP 的吸附剂有活性炭、沸石、硅胶、活性氧化铝和酸性白土等<sup>[4-5]</sup>。虽然这些吸附剂具有较好的吸附性能,但是价格相对较贵,限制了其大规模的应用<sup>[6]</sup>。因此,开发经济有效且吸附性能高的吸附剂是十分必要的。

生物炭是生物质在限氧条件下,经慢热热解得到的富碳固体物质<sup>[7]</sup>。生物炭具有较大的比表面积、丰富的孔隙结构和表面官能团,这些组分和结构特性使得生物炭具有较强的吸附性能<sup>[8]</sup>。生物炭对有机污染物如多环芳烃、除草剂、杀虫剂、有机染料和苯酚等具有很强的吸附效果,并能显著降低有机污染物的生物有效性<sup>[9]</sup>。我国是玉米生产大国,玉米年产量为 2.18 亿 t,副产物玉米芯年产量在 3000 万 t 左右<sup>[10]</sup>。然而,只有不到 17.44%的玉米芯得到了合理的利用,主要是用作工业化深加工原料、食用菌基料和发酵饲料等。大量的玉米芯未被利用而成了农田固体废弃物,人们通过就地焚烧的方式处理废弃玉米芯,造成资源的浪费以及严重的环境污染。如果将玉米芯制成生物炭,不仅可以减轻焚烧所带来的环境污染,同时可以将玉米芯变为可以处理废水中有机污染物的吸附材料,这样既可以实现玉米芯的资源化,又可以为废水中有机污染物的去除提供新的研究方向。

本研究采用玉米芯制备生物炭,考察玉米芯生物炭吸附废水中 PNP 的性能,探讨了影响因素对玉米芯生物炭吸附能力的影响,研究了吸附过程中的动力学、吸附等温线和热力学特征,为玉米芯生物炭在有机污染废水处理领域的应用提供理论基础。

## 1 实验部分(Experimental section)

### 1.1 生物炭的制备

原材料玉米芯采集自甘肃省武威市郊区农田,玉米芯用去离子水洗净后烘干,用微型植物样品粉碎机粉碎;将原料装入坩埚,加盖密闭,在缺氧条件下于 300 °C 在马弗炉中炭化 6 h;冷却后用 1 mol·L<sup>-1</sup> 的盐酸处理,用去离子水反复浸洗至中性;烘干后的样品过 80 目筛,装于棕色瓶中待用。制得的生物炭标记为 CCBC。

### 1.2 生物炭的表征

CCBC 中的 C、H 和 N 元素百分含量用元素分析仪(varioELcube,德国)测定,O 元素含量利用质量平衡法计算得到,样品平行测定 2 次,用平均值计算 CCBC 中 H/C 和(N+O)/C 的原子比。H/C 和(N+O)/C 分别代表 CCBC 的芳香性和极性大小。比表面积和孔径采用比表面及孔径分析仪(Micromeritics ASAP 2010,美国)测定。表面官能团采用溴化钾压片法用傅里叶红外光谱仪(FTIR)(Nexus 870,美国)测定。用带能谱的扫描电镜(SEM-EDS)(JSM-5600LV,日本)观察了生物炭的表面微形貌。

### 1.3 吸附试验

动力学试验:准确称取 0.1000 g CCBC 于 50 mL 的具塞锥形瓶中,加入 20 mL 浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup> 和 100 mg·L<sup>-1</sup> 的 PNP 溶液,背景溶液为 pH=5.0,0.01 mol·L<sup>-1</sup> 的 CaCl<sub>2</sub> 和 NaN<sub>3</sub> 混合液,以控制离子强度和抑制微生物的降解作用。置于恒温振荡器中在 25 °C 条件下以 150 r·min<sup>-1</sup> 振荡一定时间(0.08、0.17、0.33、0.5、1、2、4、8、12、16、20、24 h),过 0.45 μm 滤膜,滤出液中 PNP 的浓度采用紫外分光光度计(UV-1800,上海美谱达仪器有限公司)测定,检测波长为 317 nm。

等温吸附试验:准确称取 0.1000 g CCBC 于 50 mL 的具塞锥形瓶中,加入 20 mL 浓度为 10—600 mg·L<sup>-1</sup> 的 PNP 溶液,置于恒温振荡器中在 150 r·min<sup>-1</sup>、25 °C 条件下振荡 24 h 后过滤,测定滤液中的 PNP 浓度。吸附试验过程中 PNP 的光解、挥发和微生物降解作用均可忽略不计。

影响因素试验:①溶液 pH 值用 HNO<sub>3</sub> 或 NaOH 调节为 2.0 至 11.0;②CCBC 投加量为 2.5 g·L<sup>-1</sup> 至 25 g·L<sup>-1</sup>;③温度分别为 25、35 °C 和 45 °C。其余步骤同上。按以下公式计算 CCBC 吸附 PNP 的吸附量

( $q_e$ )及吸附效率( $R$ ).

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R(\%) = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $c_0$ 和 $c_e$ 分别为初始溶液浓度和吸附时间 $t$ (h)时溶液中 PNP 的浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), $V$ 为 PNP 溶液体积(mL); $m$ 为 CCBC 的质量(g).

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 生物炭的理化性质

CCBC 的产率、灰分含量、比表面积、总元素组成和原子比见表 1.制备生物炭的原料玉米芯的水分含量为 8.71%,挥发分为 81.53%.CCBC 的比表面积为  $0.77 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,比表面积很小,孔体积为  $0.02 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ .H/C 原子比用于判断生物炭的炭化程度,H/C 值越小说明炭化程度越高<sup>[11]</sup>.由玉米芯制备成 CCBC 后,H/C 原子比由 1.79 降低至 0.75,表明在生物炭制备过程中,玉米芯中的原始组分如木质素、纤维素和半纤维素急剧减少.O/C 和 (O+N)/C 的原子比可作为评价生物炭极性和亲水性的指标.由玉米芯炭化为 CCBC,O/C 和 (O+N)/C 比值减小表明极性降低,疏水性增强.

表 1 玉米芯和 CCBC 的物理化学性质

Table 1 Physico-chemical characteristics of corncob and CCBC

	玉米芯 Corncob	CCBC		玉米芯 Corncob	CCBC
产率 Yield/%	—	36.21	N/%	0.48	0.95
灰分 Ash /%	2.63	1.97	O/%	45.99	22.57
比表面积 Surface area/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	0.67	0.77	H/C	1.79	0.75
孔体积 Total pore volume/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	—	0.02	O/C	0.74	0.24
C/%	46.58	71.97	(O+N)/C	0.75	0.25
H/%	6.95	4.51			

CCBC 的 SEM-EDS 图谱如图 1 所示,可以看出 CCBC 表面孔道结构很不发达,孔道上的微孔数量很少,这和 CCBC 具有很小的比表面积特点相符合.通过 EDS 分析 CCBC 表面的元素组成,C 的重量百分比为 73.1%,O 的重量百分比为 26.4%,CCBC 是由 C、O 和 Ca 这些基本元素构成的.

CCBC 的 FTIR 谱图如图 2 所示.由图 2 可知,生物炭与其它碳类物质的 FTIR 谱图类似, $3407 \text{ cm}^{-1}$ 附近的宽峰为羟基( $-\text{OH}$ )的伸缩振动, $2929 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为脂肪性 $-\text{CH}_2-$ 不对称伸缩振动, $1704 \text{ cm}^{-1}$ 处是 $-\text{COOH}$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, $1616 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是芳环 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动, $1278 \text{ cm}^{-1}$ 处为酚羟基的伸缩振动吸收峰, $1118 \text{ cm}^{-1}$ 处为碳水化合物中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰<sup>[12]</sup>.FTIR 分析表明 CCBC 表面含有丰富的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COH}$ 和 $-\text{COOH}$ 等含氧官能团.

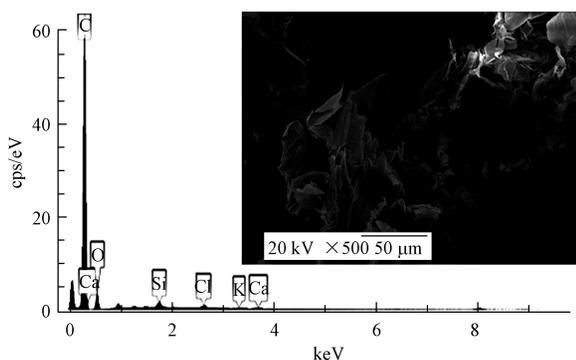


图 1 CCBC 的 SEM-EDS 图  
Fig.1 SEM-EDS spectra of CCBC

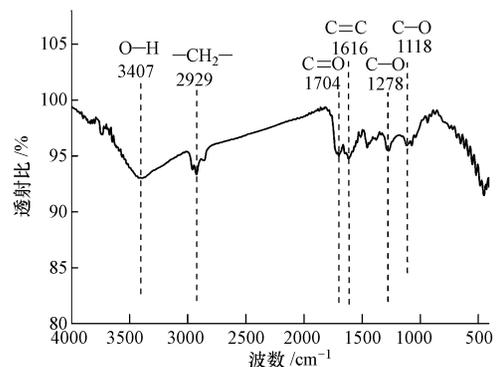


图 2 CCBC 的 FTIR 图谱  
Fig.2 FTIR spectra of CCBC

## 2.2 吸附动力学

图 3(a) 为 CCBC 对 PNP 的吸附动力学曲线,可以看出,初始浓度为  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的动力学规律基本一致,两者在吸附初始阶段(4 h 内)均可被 CCBC 快速吸附,之后吸附量趋于平衡。

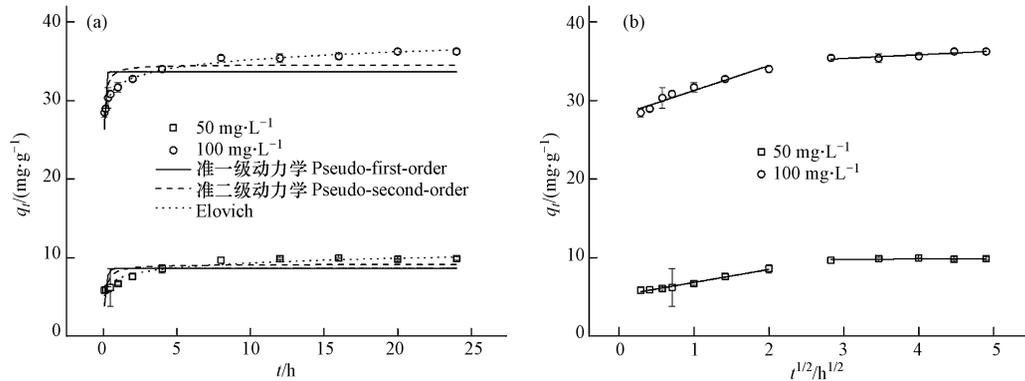


图 3 CCBC 对 PNP 的吸附动力学拟合 (a) 和颗粒内扩散方程拟合曲线 (b)

Fig.3 Adsorption kinetics for PNP adsorption onto CCBC using (a) nonlinear Elovich, pseudo-first- and pseudo-second-order models and (b) intra-particle diffusion model

为了深入分析 CCBC 对 PNP 吸附过程的吸附动力学特性和吸附机理,选择准一级动力学、准二级动力学、Elovich 和颗粒内扩散方程对动力学曲线拟合,拟合参数见表 2,拟合曲线见图 3.动力学方程数学表达式分别为:

$$\text{准一级动力学方程} \quad \frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

$$\text{准二级动力学方程} \quad \frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

$$\text{Elovich 方程} \quad \frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (5)$$

$$\text{颗粒内扩散方程} \quad q_t = k_d t^{1/2} + C_i \quad (6)$$

式中,  $q_t$  为  $t$  时 PNP 的吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $q_e$  为吸附平衡时的吸附量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $k_1$  ( $\text{h}^{-1}$ )、 $k_2$  [ $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$ ]、 $k_d$  [ $\text{mg}\cdot(\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2})$ ]、 $\alpha$  和  $\beta$  分别为 Elovich 方程的常数。

由表 2 可知,PNP 初始浓度为  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的条件下,Elovich 方程对 CCBC 吸附 PNP 动力学数据拟合的相关系数  $R^2$  均大于准一级动力学方程和准二级动力学方程.Elovich 方程基于吸附剂表面能量不均匀的假设,适用于非理想化单分子层化学吸附过程,可以描述非均相慢反应和快反应叠加的扩散机制<sup>[13]</sup>.说明 CCBC 对 PNP 的吸附过程是一个非均相的扩散过程,是多种反应共同作用的过程。

表 2 CCBC 吸附 PNP 的动力学模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters for adsorption kinetics of PNP onto CCBC

$c_0/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	准一级动力学 Pseudo-first-order			准二级动力学 Pseudo-second-order			Elovich		
	$q_m/$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_1/$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$R^2$	$q_m/$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_2/$ [ $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$ ]	$R^2$	$\alpha/$ [ $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ ]	$\beta/$ ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	$R^2$
50	8.63	7.08	0.25	9.16	1.02	0.60	$3.79\times 10^3$	1.15	0.94
100	33.63	19.48	0.26	34.56	1.11	0.66	$4.99\times 10^3$	0.69	0.99
$c_0/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	颗粒内扩散方程 Intra-particle diffusion						$R^2$	$C_2$	$R^2$
	$k_{d1}$	$C_1$	$R^2$	$k_{d2}$	$C_2$	$R^2$			
50	1.66	5.18	0.98	0.06	9.59	0.03			
100	3.16	28.09	0.93	0.47	33.94	0.77			

为了进一步明确吸附速率的控制阶段和吸附机理,采用颗粒内扩散方程拟合 CCBC 吸附 PNP 的动力学数据.拟合曲线见图 3(b),可以看出,CCBC 吸附 PNP 的过程分为两个阶段.第 1 阶段为 PNP 跨液膜到 CCBC 的表面(液膜扩散阶段),第 2 阶段为 PNP 在 CCBC 孔隙内的扩散(颗粒内扩散阶段),同时由表 2 可知,扩散速率常数  $k_{d1} > k_{d2}$ ,边界层  $C_1 < C_2$ ,这说明 PNP 在 CCBC 表面上的扩散进行较快,主要原因是吸附初始 CCBC 表面具有大量的吸附位点,当表面吸附饱和后,CCBC 吸附 PNP 的吸附过程的主要限速步骤是颗粒内扩散<sup>[14-15]</sup>.图 3(b)中拟合曲线未过原点,说明颗粒内扩散不是 CCBC 吸附 PNP 的唯一控速步骤.

### 2.3 吸附等温线

图 4 为 CCBC 吸附 PNP 的吸附量随溶液中 PNP 平衡浓度变化的曲线.当 PNP 的平衡浓度小于  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,CCBC 对 PNP 的吸附量随 PNP 平衡浓度的增加而增加,当 PNP 的平衡浓度大于  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,CCBC 对 PNP 的吸附量趋于平衡,这是由于随着 PNP 浓度的增大,CCBC 表面的吸附位点逐渐减小,吸附接近饱和.

分别用 Langmuir、Freundlich、Sips 和 Temkin 等温吸附模型[式(7—10)]对等温吸附数据进行拟合,拟合曲线见图 4,拟合参数见表 3.

$$\text{Langmuir 方程:} \quad q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (7)$$

$$\text{Freundlich 方程:} \quad q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (8)$$

$$\text{Sips 方程:} \quad q_e = \frac{q_m K_S c_e^{1/n}}{1 + K_S c_e^{1/n}} \quad (9)$$

$$\text{Temkin 方程:} \quad q_e = A \ln K_t c_e \quad (10)$$

式中,  $c_e$  为 PNP 的平衡浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $q_e$  为吸附平衡时的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $K_L$  为 Langmuir 模型参数 ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ );  $K_F$  ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) 和  $n$  分别为 Freundlich 模型参数;  $K_S$  为 Sips 模型参数 ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) <sup>$n$</sup> ;  $q_m$  为最大吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $A$  和  $K_t$  为 Temkin 模型参数.

由表 3 可知,CCBC 对 PNP 的吸附符合 Sips 和 Langmuir 方程,均有较好的相关性,  $R^2$  均在 0.98 以上,其次是 Freundlich 和 Temkin 方程.文献表明 Sips 模型在吸附质浓度较低时接近于 Freundlich 模型,而在吸附质浓度较高时接近 Langmuir 模型<sup>[16-17]</sup>.说明 CCBC 对 PNP 的吸附并非理想的单分子层吸附反应,但在整个吸附过程中,可能是某一阶段较为符合单分子层吸附.同时由 Sips 模型得到的最大吸附量为  $64.11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,与实验得到的最大吸附量基本一致,说明 Sips 模型更适用于本研究.Wang 等<sup>[18]</sup>通过 Fe 和 Zn 改性生物炭,研究了改性生物炭对水中对硝基苯酚的吸附性能,结果表明,Fe 和 Zn 改性生物炭对 PNP 的吸附等温线可以被 Langmuir 方程很好地拟合,Fe 改性后的生物炭对 PNP 的最大吸附量可达到  $122.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,Zn 改性生物炭对 PNP 的最大吸附量可达到  $134.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,高于未改性生物炭对 PNP 的最大吸附量 ( $91.47 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

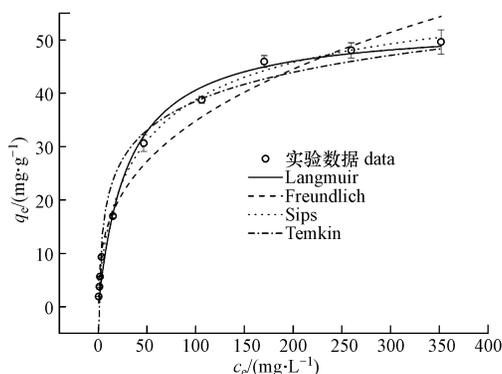


图 4 CCBC 对 PNP 的等温吸附曲线及拟合曲线

Fig.4 Adsorption isotherm and fitted curves to four models for PNP adsorption onto CCBC

分离因子  $R_L$  可以判断吸附剂是否有效吸附污染物的能力,公式如下:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (11)$$

$R_L$  值受吸附质起始浓度的影响,当  $0 < R_L < 1$ , 表示有利于吸附,  $R_L > 1$ , 表示不利于吸附,  $R_L = 1$ , 为线性吸附,  $R_L = 0$  时, 表示为不可逆吸附. 在本研究的初始浓度条件下,  $R_L = 0.05 \sim 0.75$ , 表明 CCBC 对 PNP 具有有效的吸附性能, 且  $R_L$  随着  $c_0$  的增大而减小, 说明初始浓度越大越有利于吸附.

表 3 CCBC 吸附 PNP 的等温线和热力学参数

Table 3 Isotherm and thermodynamic parameters for PNP adsorption onto CCBC

模型 Model	参数 1 Parameter 1	参数 2 Parameter 2	参数 3 Parameter 3	$R^2$
Langmuir	$K_L = 0.03$	$q_m = 53.05$	$R_L = 0.05 \sim 0.75$	0.98
Freundlich	$K_F = 6.79$	$n = 2.81$		0.97
Sips	$K_S = 0.06$	$q_m = 64.11$	$n = 1.42$	0.99
Temkin	$A = 7.82$	$K_t = 1.37$		0.96

热力学参数 Thermodynamic parameters				
$T$ (K)	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0 / \text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$
298	3.21	-2.89		
308	3.94	-3.51	23.21	87.29
318	5.75	-4.63		

#### 2.4 吸附热力学

在不同温度 25、35、45 °C 时, CCBC 对 PNP 的吸附等温线如图 5(a) 所示. 相同平衡浓度下, CCBC 对 PNP 的吸附量随着温度的升高而增大, 这说明 CCBC 对 PNP 的吸附是一个吸热反应. 吉布斯自由能变化 ( $\Delta G^0$ )、熵变 ( $\Delta S^0$ ) 和焓变 ( $\Delta H^0$ ) 通过公式 (12) 和 (13) 计算得到.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (12)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (13)$$

式中,  $R$  [ $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{k})^{-1}$ ] 是气体常数;  $T$  (K) 是开氏温度;  $K_L$  为 Langmuir 等温模型参数 ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). 将式中的  $\ln K_L$  对  $1/T$  作图, 得一线性回归方程 [图 5(b)], 计算得到的热力学参数列于表 3.

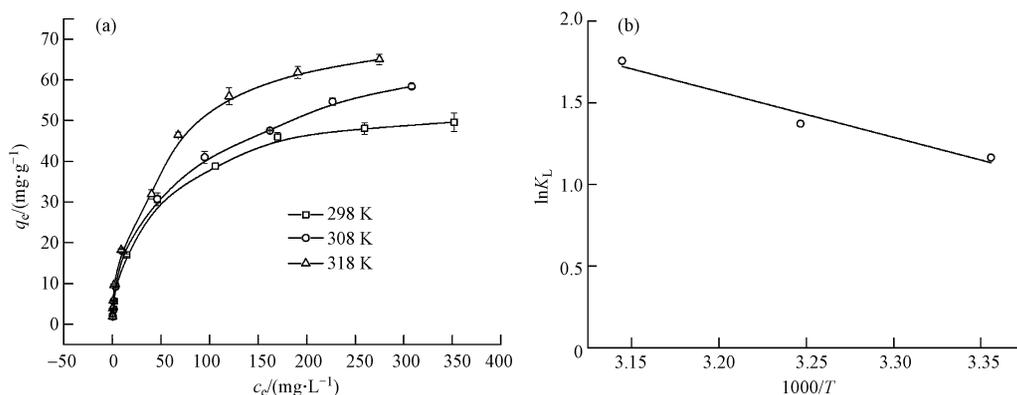


图 5 温度对 CCBC 吸附 PNP 的影响(a) 和  $\ln K_L$  与  $1/T$  的关系(b)

Fig.5 Effect of temperature ( $T$ ) on the adsorption of PNP onto CCBC (a), and the relation between  $\ln K_L$  and  $1/T$  (b).

由表 3 可知,  $\Delta G^0 < 0$ , 表示在试验温度范围内的吸附过程是自发进行的, 而且  $\Delta G^0$  的值随着温度的升高逐渐减小, 说明温度的升高可以提高 CCBC 对 PNP 的吸附去除自发特性, 有助于促进吸附过程的进行. 此外, 所有的  $\Delta G^0$  值都在  $-20 \sim 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  之间, 表明 CCBC 对 PNP 的吸附主要为物理吸附过程<sup>[19]</sup>.  $\Delta H^0 > 0$ , 说明 CCBC 对 PNP 的吸附过程是吸热过程, 这和图 5(a) 的结果一致. 熵变  $\Delta S^0$  的值大于 0 说明吸附过程伴随着 CCBC 与 PNP 之间结构的变化, 不仅固-液体系的界面自由度增加, 同时 CCBC 对 PNP

的亲合力增加.在吸附过程中,同时存在水分子的解吸和 PNP 分子的吸附,PNP 分子吸附到 CCBC 上导致了 PNP 分子自由度和熵减小,PNP 分子吸附导致更多的水分子从 CCBC 上解吸,使得熵增加.由于水分子解吸导致熵增加的程度远大于 PNP 分子吸附导致的熵减小,因此最终表现出熵变为正值,整个体系混乱度增加<sup>[20]</sup>.

## 2.5 生物炭分配作用和表面吸附作用的贡献量分析

生物炭对水中 PNP 的吸附机制主要包括分配作用和表面吸附作用.为探讨生物炭吸附 PNP 的吸附机制,采用等温曲线分解法定量描述分配作用和表面吸附的作用<sup>[21]</sup>:

$$q_e = q_{ad} + q_p = q_{ad} + K_p c_e \quad (14)$$

式中, $q_e$ 、 $q_{ad}$ 、 $q_p$ 分别为总吸附量、表面作用吸附量和分配作用吸附量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), $c_e$ 为平衡浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ); $K_p$ ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ )为分配系数.根据分配作用和表面吸附的特征,有机物在低浓度时被吸附于吸附剂表面,并随其浓度的增大而快速达到饱和;而在高浓度范围时则分配作用占主导,呈线性关系.为此,对等温吸附曲线的高浓度范围进行线性回归,所得斜率为  $K_p$ .表面吸附作用的贡献量为:

$$q_{ad} = q_e - q_p = q_e - K_p c_e \quad (15)$$

根据式(14)和(15)绘制了表面吸附和分配作用对总吸附量的相对贡献(见图6).由图6可知,在 CCBC 吸附 PNP 的过程中,表面吸附的贡献远远大于分配作用的贡献.所得分配系数( $K_p = 0.02$ )很小,说明在整个吸附过程中,分配作用的相对贡献较小.CCBC 的比表面积很小( $0.77 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )且微孔结构不发达,因此孔填充效应不是表面吸附的主导因素.而 CCBC 表面大量极性官能团的存在(图2)有利于其吸附极性的 PNP 于 CCBC 的表面<sup>[22]</sup>.此外,PNP 可通过  $\pi-\pi$  电子受体-供体作用、氢键作用和静电作用与生物炭发生吸附<sup>[2]</sup>.

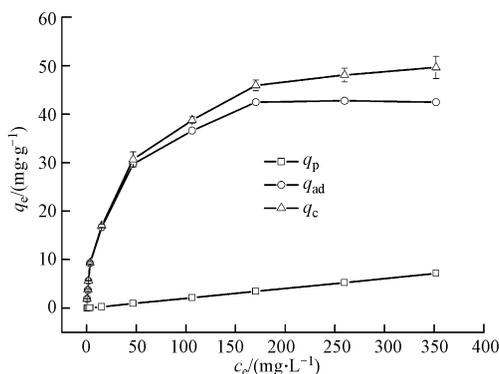


图6 表面吸附和分配作用对 PNP 在 CCBC 上的总吸附作用贡献量

Fig.6 Quantitative contributions of surface adsorption and partition to total sorption of PNP to CCBC

## 2.6 溶液 pH 值对 PNP 吸附的影响

实验在溶液 pH 值 2.0—11.0 范围内考察了不同溶液 pH 值对 CCBC 吸附 PNP 的影响,结果如图7所示.由图7可以看出,随着溶液 pH 值的增大,CCBC 对废水中的 PNP 的吸附量逐渐减小,在 pH 值为 2.0—7.0 时,减小趋势不是很明显,当溶液 pH=8.0 时,PNP 的吸附量明显降低,随着溶液 pH 值的继续增大( $\text{pH}>8.0$ ),PNP 的吸附量继续降低.出现上述趋势的原因主要是由于溶液 pH 值的改变导致 PNP 电负性的改变<sup>[23]</sup>,在酸性条件下,PNP 主要以分子形式存在,在碱性条件下,PNP 以离子形式存在,由于 PNP 的解离常数  $\text{p}K_a = 7.16$ ,在酸性条件下,PNP 主要是以分子状态存在,在 CCBC 表面的有机相中的分配系数远大于水相(相似相溶原理),没有静电排斥作用,更容易被 CCBC 吸附,因此吸附量较大.当溶液 pH 值大于 7.16 时,PNP 部分以阴离子形式存在,使得分配作用减小,PNP 的吸附量减小<sup>[24]</sup>.同时,当溶液  $\text{pH}>8.0$  时,溶液中的 PNP 大部分解离成阴离子,CCBC 的  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 3.79$ ,CCBC 表面带负电,PNP 与 CCBC 之间的静电斥力增大,阻碍了 CCBC 对 PNP 的吸附,因此吸附量进一步减小.

## 2.7 投加量对 PNP 吸附的影响

图8为 CCBC 对 PNP 的吸附量和去除率随 CCBC 投加量的变化曲线.由图8可知,随着 CCBC 投加量的增大,CCBC 对 PNP 的吸附量逐渐减小,吸附量从  $40.57 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  下降至  $7.89 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,但对 PNP 的去

除率从 50.72% 提高至 98.65%。当 CCBC 投加量小于  $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,随着投加量的增大,PNP 的去除率迅速增加,这主要是由于 CCBC 表面含有大量的表面官能团,为吸附 PNP 提供大量的吸附位点,更容易与 PNP 结合而使去除率提高。当 CCBC 投加量大于  $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  后,PNP 的去除率变化趋势不明显,始终在 97%—99% 的范围内波动。同时投加量的增加会导致 CCBC 发生团聚现象,从而减小 CCBC 的总比表面积和正常扩散途径,过量的吸附容量不能充分利用,使得单位吸附量逐渐降低<sup>[3,25]</sup>。综合考虑 PNP 去除率、CCBC 的利用率以及成本,选择  $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  为最佳投加量。

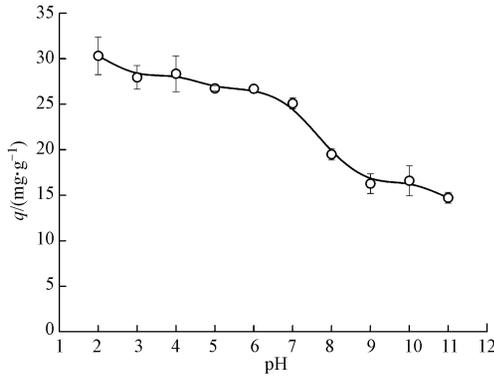


图7 溶液 pH 值对 CCBC 吸附 PNP 的影响

Fig.7 Effect of solution pH on the adsorption capacity of PNP by CCBC

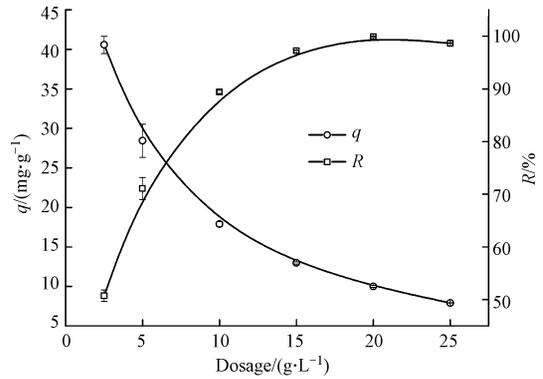


图8 CCBC 投加量对其吸附 PNP 的影响

Fig.8 Effect of adsorbent dosage on the adsorption capacity of PNP onto CCBC

### 3 结论 (Conclusion)

(1) CCBC 对 PNP 的吸附动力学过程是一个前期快速吸附,后期慢速平衡的过程,Elovich 模型很好地描述吸附过程,说明 CCBC 对 PNP 的吸附过程是一个非均相的扩散过程,有化学吸附反应发生。颗粒内扩散模型分析表明,吸附速率可能由液膜扩散和颗粒内扩散共同控制。

(2) CCBC 对 PNP 的吸附的吸附等温线比较符合 Sips 和 Langmuir 模型,该吸附过程可能是以单层吸附为主,伴随少量多层不均匀吸附。热力学研究结果表明,CCBC 对 PNP 的吸附是自发的吸热反应,其固液界面的自由度增加。吸附机制包括分配作用和表面吸附作用,表面吸附作用主要为  $\pi-\pi$  电子受体-供体作用、氢键作用和静电作用。

(3) 溶液 pH 值对 CCBC 的吸附能力影响很大,酸性条件有利于 CCBC 对 PNP 的吸附,随着溶液 pH 值的增大,PNP 发生电离带负电,与表面带负电的 CCBC 产生静电斥力,阻碍 CCBC 对 PNP 的吸附。当 CCBC 投加量为  $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时可达最佳去除效果。

#### 参考文献 (References)

- [1] 唐登勇,郑正,苏东辉,等. 活性炭纤维吸附废水中对硝基苯酚及其脱附研究[J]. 环境工程学报, 2006,7(1):98-101.  
TANG D Y, ZHENG Z, SU D H, et al. Adsorption of *p*-nitrophenol from wastewater by activated carbon fiber and its desorption[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2006, 7(1): 98-101 (in Chinese).
- [2] BASTAMI T R, ENTEZARI M H. Activated carbon from carrot dross combined with magnetite nanoparticles for the efficient removal of *p*-nitrophenol from aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2012,210(6):510-519.
- [3] ZHANG B, LI F, WU T, et al. Adsorption of *p*-nitrophenol from aqueous solutions using nanographite oxide[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2015,464:78-88.
- [4] LIU F, WU Z, WANG D, et al. Magnetic porous silica-graphene oxide hybrid composite as a potential adsorbent for aqueous removal of *p*-nitrophenol[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2016,490:207-214.
- [5] HAMIDOUCHE S, BOURAS O, ZERMANE F, et al. Simultaneous sorption of 4-nitrophenol and 2-nitrophenol on a hybrid geocomposite based on surfactant-modified pillared-clay and activated carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2015,279:964-972.
- [6] SUN Y, ZHOU J, CAI W, et al. Hierarchically porous NiAL-LDH nanoparticles as highly efficient adsorbent for *p*-nitrophenol from water

- [J]. *Applied Surface Science*, 2015,349:897-903.
- [7] 马锋锋, 赵保卫, 钟金魁, 等. 牛粪生物炭对磷的吸附特性及其影响因素研究[J]. *中国环境科学*, 2015,35(4):1156-1163.  
MA F F, ZHAO B W, ZHONG J K, et al. Characteristics phosphate adsorption onto biochars derived from dairy manure and its influencing factors[J]. *China Environmental Science*, 2015,35(4):1156-1163(in Chinese).
- [8] TAN X, LIU Y, ZENG G, et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2015,125:70-85.
- [9] LAMICHHANE S, KRISHNA K C B, SARUKKALIGE R. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review[J]. *Chemosphere*, 2016,148:336-353.
- [10] 王红彦, 张轩铭, 王道龙, 等. 中国玉米芯资源量估算及其开发利用[J]. *中国农业资源与区划*, 2016,37(1):1-8.  
WANG H Y, ZHANG X M, WANG D L, et al. Estimation and utilization of corncob resources in China[J]. *Chinese Journal of Agricultural Resources and Regional Planning*, 2016,37(1):1-8(in Chinese).
- [11] 王子莹, 邱梦怡, 杨妍, 等. 不同生物炭吸附乙草胺的特征及机理[J]. *农业环境科学学报*, 2016,35(1):93-100.  
WANG Z Y, QIU M Y, YANG Y, et al. Sorption of acetochlor by biochars derived from wood dust and swine manure at different pyrolytic temperatures[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(1):93-100(in Chinese).
- [12] JIA M Y, WANG F, JIN X, et al. Metal ion-oxytetracycline interactions on maize straw biochar pyrolyzed at different temperatures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304:934-940.
- [13] WU F C, TSENG R L, JUANG R S. 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.
- [14] 吴晴雯, 孟梁, 张志豪, 等. 芦苇秸秆生物炭对水中菲和 1,1-二氯乙烯的吸附特性[J]. *环境科学*, 2016,37(2):680-688.  
WU Q W, MENG L, ZHANG Z H, et al. Sorption characteristics of phenanthrene and 1, 1-dichloroethene onto reed straw biochar in aquatic solutions[J]. *Environmental Science*, 2016,37(2):680-688(in Chinese).
- [15] YAN M, ZHOU Q, LI A, et al. Preparation of a novel magnetic microporous adsorbent and its adsorption behavior of *p*-nitrophenol and chlorotetracycline[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014,266:84-93.
- [16] 许振, 李云春, 姜友军, 等. 核桃壳粉对水溶液中  $Pb^{2+}$  的吸附[J]. *环境工程学报*, 2012,6(12):4504-4512.  
XU Z, LI Y C, JIANG Y J, et al. Adsorption of  $Pb^{2+}$  from aqueous solution by walnut shell powder[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012,6(12):4504-4512(in Chinese).
- [17] WITEK-KROWIAK A, SZAFRAN R G, MODELSKI S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent[J]. *Desalination*, 2011,265(1/3):126-134.
- [18] WANG P, TANG L, WEI X, et al. Synthesis and application of iron and zinc doped biochar for removal of *p*-nitrophenol in wastewater and assessment of the influence of co-existed Pb(II) [J]. *Applied Surface Science*, 2016,392:391-401.
- [19] XUE G H, GAO M L, GU Z, et al. The removal of *p*-nitrophenol from aqueous solutions by adsorption using gemini surfactants modified montmorillonites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013,218(3):223-231.
- [20] 褚腾飞, 李冬冬, 杜尔登, 等. 碳基吸附剂对典型有机防晒剂二苯甲酮-3 的吸附性能及热力学研究[J]. *环境科学学报*, 2016,36(3):865-872.  
CHU T F, LI D D, DU E D, et al. Adsorption characteristics and adsorption thermodynamics of typical UV sunscreen oxybenzone (BP-3) at trace level in water by carbon-based adsorption materials[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016,36(3):865-872(in Chinese).
- [21] 陈宝梁, 周丹丹, 朱利中, 等. 生物碳质吸附剂对水中有机污染物的吸附作用及机理[J]. *中国科学(B辑:化学)*, 2008, 38(6):530-537.  
CHEN B L, ZHOU D D, ZHU L Z, et al. Sorption of organic pollutants by biochars and its sorption mechanisms[J]. *Science China: B: Chemical*, 2008, 38(6):530-537(in Chinese).
- [22] 王菲, 孙红文. 生物炭对极性与非极性有机污染物的吸附机理[J]. *环境化学*, 2016,35(6):1134-1141.  
WANG F, SUN H W. Sorption mechanisms of polar and apolar organic contaminants onto biochars[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(6):1134-1141(in Chinese).
- [23] 郭俊元, 王彬. HDTMA 改性沸石的制备及吸附废水中对硝基苯酚的性能和动力学[J]. *环境科学*, 2016,37(5):1852-1857.  
GUO J Y, WANG B. Preparation of HDTMA-modified zeolite and its performance in nitro-phenol adsorption from wastewaters [J]. *Environmental Science*, 2016,37(5):1852-1857(in Chinese).
- [24] COTORUELO L M, MARQUÉS M D, DÍAZ F J, et al. Adsorbent ability of lignin-based activated carbons for the removal of *p*-nitrophenol from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012,184(3):176-183.
- [25] 何秋香, 陈祖亮. 柚子皮制备生物炭吸附苯酚的特性和动力学[J]. *环境工程学报*, 2014,8(9):3853-3859.  
HE Q X, CHEN Z L. Characterization and kinetics of biochar prepared from pomelo peel for adsorption of phenol[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014,8(9):3853-3859(in Chinese).