

小麦秸秆生物炭对水中对乙酰氨基酚的吸附性能研究

阮兰芳*, 刘星雨, 付敦#

宿州学院资源与土木工程学院, 安徽 宿州

收稿日期: 2024年4月7日; 录用日期: 2024年5月20日; 发布日期: 2024年5月27日

摘要

对乙酰氨基酚(Ace)被广泛应用于感冒发热、关节痛、神经痛等症状的治疗,但因其不能被人体完全吸收,有相当一部分Ace通过尿液、粪便等排除体外进入水环境中,从而对水环境安全造成潜在威胁。本文探究了不同生物质原料对生物炭吸附Ace效果的影响,还优化了炭化温度、Ace初始浓度、pH等因素对生物炭吸附Ace效果的影响。通过傅立叶红外光谱(FTIR)表征分析生物炭表面官能团与吸附性能的关系。研究表明在最优化条件下(即炭化温度900°C, Ace初始浓度5 mg/L, pH 5.3),小麦秸秆生物炭(WSB)对Ace的吸附效果最佳,去除率达93%。小麦秸秆生物炭可以作为一种有效的水体Ace吸附剂。

关键词

水污染治理, 对乙酰氨基酚, 生物炭, 吸附

Preparation of Wheat Straw Biochar for Acetaminophen Adsorption from Aqueous Solutions

Lanfang Ruan*, Xingyu Liu, Dun Fu#

School of Resources and Civil Engineering, Suzhou University, Suzhou Anhui

Received: Apr. 7th, 2024; accepted: May. 20th, 2024; published: May. 27th, 2024

Abstract

Acetaminophen (Ace) is widely used in the treatment of cold, fever, joint pain, neuralgia and other

*通讯作者。

#第一作者。

文章引用: 阮兰芳, 刘星雨, 付敦. 小麦秸秆生物炭对水中对乙酰氨基酚的吸附性能研究[J]. 自然科学, 2024, 12(3): 601-608. DOI: 10.12677/ojns.2024.123070

symptoms, because it can not be fully absorbed by the human body, a considerable part of Ace through urine, feces and other excretions into the water environment, thus posing a potential threat to the safety of water environment. In this paper, the effects of different biomass raw materials on the adsorption of Ace by biochar were investigated, and the effects of pyrolysis temperature, initial concentration of Ace, and pH on the adsorption of Ace by biochar were optimized. The relationship between surface functional groups and adsorption properties of biochar was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that under the optimal conditions (pyrolysis temperature 900°C, initial concentration of Ace 5 mg/L, pH 5.3), wheat straw biochar (WSB) had the best adsorption effect on Ace, with a removal rate of 93%. Wheat straw biochar can be used as an effective wastewater Ace adsorbent.

Keywords

Wastewater Treatment, Acetaminophen, Biochar, Adsorption

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,对乙酰氨基酚(Ace)是我国消费最多的药品和个人护理品(PPCPs)之一。药剂使用后,大量未代谢或其代谢中间体被排放到市政污水管道系统,进入污水处理厂后,由于其特异性很难被生化处理,最终被排放到开放水体中。这种情况致使天然水体中此类药物污染水平逐年升高,已经对水环境质量和人类健康带来不可忽视的负面影响[1] [2]。例如长期接触会导致癌症、内分泌紊乱、耐药性和几种慢性疾病等[3],因此开展水体微量 Ace 的修复研究变得尤为重要。

去除水中 Ace 的方法主要有生化降解[4]、高级氧化技术[5] [6]、膜过滤[7]和吸附[8]等。例如利用水解酸化和循环活性污泥工艺处理制药废水,然而高浓度的含药废水本身具有抗菌性,利用生化法处理含药废水时,效果往往较差,极易造成废水处理成本高,处理结果不稳定或者处理效能不高等现象。相反,芬顿和超声法或臭氧氧化法适用于处理高浓度含药废水,反应快速且有效,但反应不彻底,且消耗了大量的化学物质和能源。比如 Dao 等[9]在使用 UV/氯法降解药物的过程中检测到近 20 种中间产物,这些中间产物可能会导致水体二次污染。相比之下,吸附法被普遍认为是有效去除水中微量新兴污染物的有效方法。高义侠等[10]利用氯化锌改性樱桃核基生物炭用于水体恩诺沙星的吸附研究;宋红柚等[11]制备了改性稻壳生物炭用于水体金霉素和土霉素的吸附研究;付敦等[12]以沼渣为原料通过水热耦合炭化制备生物炭用于水体四环素的吸附性能研究等,均取得了较好的吸附效果。低成本和经济适用的方法制备的生物炭吸附剂,有望在水体 Ace 类含药废水治理上得到广泛的应用。

鉴于生物炭具有化学稳定性强、吸附效率高、制备简单、生物质来源广、易于改性修饰等优点[13],本研究以 9 种不同生物质为原料制备生物炭材料,通过静态吸附实验,探究了生物质原料、炭化温度、Ace 初始浓度、溶液 pH 等因素对生物炭吸附水中 Ace 的影响;并通过傅立叶红外光谱(FTIR)技术分析了生物炭理化性质与 Ace 吸附性能的关系。

2. 材料与方法

2.1. 试剂与仪器

小麦秸秆、沼渣、中药渣、玉米秸秆、稻壳、花生壳、葡萄籽、木屑、污泥等生物质原料均取自宿

州当地,经风干后,破碎,过 60 目筛。碳酸氢钠、无水硫酸钠、氯化钠、无水氯化钙、六水合氯化镁、氯化钾、氢氧化钠、盐酸、氢氧化钠、对乙酰氨基酚等试剂等级均为分析纯,买自上海泰坦科技股份有限公司。试验用水为超纯水。

单温区开启式真空管式炉(OTF-1200XΦ80,合肥科晶);紫外分光光度计(北京普析, TU-1900);电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9146A,上海精宏);摇床(ZHZY-70B,上海知楚);磁力搅拌器(LC-DMS-Pro,上海力辰);分析天平(FA2004,上海力辰);傅立叶红外光谱(Nicolet iS20,美国赛默飞);pH 计(PH5 笔式 pH 计,上海三信)。

2.2. 生物炭的制备

将 9 种不同生物质粉末分别置于充满氮气的管式炉中热解,热解条件为 500℃, 2 h。热解结束后将材料洗涤,烘干,冷却后研磨,过 100 目筛,得到粒径 < 0.15 mm 的不同生物炭材料,分别标记为 SDB (木屑炭)、SSB (污泥炭)、BRB (沼渣炭)、CMRB (中药渣炭)、RHB (稻壳炭)、PSB (花生壳炭)、WSB (小麦秸秆炭)、CSB (玉米秸秆炭)、GSB (葡萄籽炭)。此外,还以小麦秸秆为原料,在不同炭化温度(300℃, 500℃, 700℃, 900℃,)下分别制备了 WSB300、WSB500、WSB700、WSB900。

2.3. 批次吸附实验

2.3.1. 生物质原料对生物炭吸附 Ace 的影响实验

将 30 mL Ace 溶液(10 mg/L)加入 100 mL 的透明塑料瓶子里,分别称量 0.03 g 九种生物炭加入反应瓶里。反应温度为 25℃,振荡转速为 200 rpm,反应 4 h 后取样,过 0.45 μm 有机滤膜。滤液加入到 10 mL 比色管中,在 243 nm 处测吸光度值(线性回归方程, $Y = 0.0662X - 0.0019$)。结果由以下公式计算出不同吸附时间 t 的吸附量 q 和吸附率 η 。

$$\text{吸附量: } q = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (1)$$

$$\text{吸附率: } \eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

上式中: C_0 为溶液初始浓度 mg/L; C_e 为 t 时刻溶液剩余浓度 mg/L; V 为溶液体积 L; m 为生物炭的质量(g)。

2.3.2. 炭化温度对 WSB 吸附 Ace 的影响实验

准确称取 50 mg WSB 分别加入到 100 mL 装有 10 mg/L Ace 溶液(50 mL)的聚乙烯瓶中,将上述聚乙烯瓶放入振荡箱(25℃, 200 rpm)中振荡,分别在 10、30、60、120、180、240 min 取样检测。

2.3.3. Ace 初始浓度对 WSB900 吸附 Ace 的影响实验

准确称取 50 mg WSB 分别加入到 100 mL 装有 Ace 溶液(50 mL)的聚乙烯瓶中, Ace 初始浓度分别为 5、10、20、30、40、50 mg/L。将上述聚乙烯瓶放入振荡箱(25℃, 200 rpm)中振荡,4 h 后取样检测。

2.3.4. pH 对 WSB900 吸附 Ace 的性能影响

将 100 mL 装有 10 mg/L Ace 溶液(50 mL)分别用 0.1 mmol/L 的 HCl 和 NaOH 将溶液 pH 分别调节为 3、5.3 (未调)、7、9、11,依次加入 50 mg WSB900 到上述溶液中,随后将聚乙烯瓶放入振荡箱(25℃, 200 rpm)中振荡,4 h 后取样检测。

2.4. 数据分析

为尽量避免偶然误差的影响,所有实验设置均一式两份。实验结果采用 Excel 处理,并运用 SPSS 25.0

统计分析实验数据, 当 $p \leq 0.05$ 时, 差异被认为具有统计学意义。

3. 结果与讨论

3.1. 不同生物质原料对生物炭吸附水中 Ace 的影响

不同生物质原料对生物炭吸附水中 Ace 的影响如图 1 所示, Ace 吸附效果依次为: 小麦秸秆炭(WSB) > 玉米秸秆炭(CSB) > 沼渣炭(BRB) > 稻壳炭(RHB) > 污泥炭(SSB) > 花生壳炭(PSB) > 葡萄籽炭(GSB) > 木屑炭(SDB) > 中药渣炭(CMRB)。结果表明在相同炭化条件下, 小麦秸秆生物炭对水中 Ace 的吸附效果最好。

九种生物炭的元素组成如下表 1 所示, 可以看出在 500°C 的炭化条件下, WSB 中的 C 含量显著高于 H、N、O 的含量。H/C 摩尔比反映了生物炭的芳香性[14], WSB 的 H/C 值相较于其他生物炭最小, 而 H/C 越小芳香性越大, 则吸附力越强。

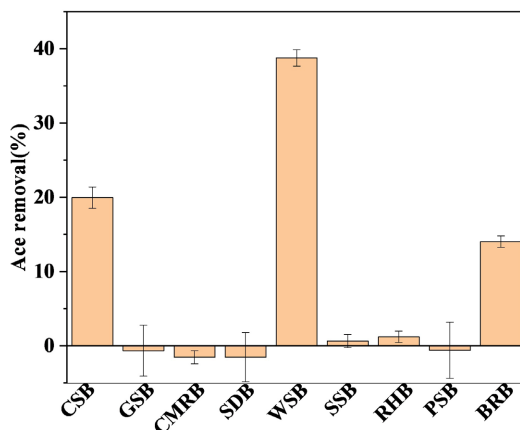


Figure 1. Effect of different biomass feedstocks on the performance of biochar adsorption of Ace

图 1. 不同生物质原料对生物炭吸附 Ace 的性能影响

Table 1. Element composition of 9 biochars (500°C)

表 1. 9 种生物炭(500°C)的元素组成

| 生物炭类别 | 关键元素含量(%) | | | | | |
|------------|-----------|------|-------|------|------|-------|
| | C | H | O | N | S | Ash |
| 木屑炭(SDB) | 55.53 | 3.57 | 23.91 | 0.30 | 0.42 | 16.27 |
| 污泥炭(SSB) | 7.61 | 1.38 | 4.06 | 1.21 | 0.80 | 84.94 |
| 沼渣炭(BRB) | 46.23 | 3.71 | 5.98 | 1.67 | 0.77 | 41.64 |
| 中药渣炭(CMRB) | 59.79 | 4.29 | 14.19 | 2.80 | 0.99 | 17.94 |
| 稻壳炭(RHB) | 48.31 | 3.58 | 11.41 | 0.35 | 0.75 | 35.60 |
| 花生壳炭(PSB) | 52.35 | 3.69 | 7.62 | 0.68 | 0.77 | 34.89 |
| 玉米秸秆炭(CSB) | 54.06 | 3.06 | 21.25 | 1.30 | 0.50 | 19.93 |
| 小麦秸秆炭(WSB) | 58.90 | 3.50 | 8.79 | 0.97 | 0.56 | 27.28 |
| 葡萄籽炭(GSB) | 77.42 | 3.01 | 16.87 | 0.62 | 0.63 | 1.45 |

3.2. 炭化温度对 WSB 吸附水中 Ace 的影响

由图 2 所示, 小麦秸秆在 900℃ 条件下热解制备的 WSB 对 Ace 的吸收效果最显著, 吸附率达 95%, 且远高于其他三个炭化温度的小麦秸秆生物炭。WSB900 在吸附 Ace 的过程中, 前 1 h 快速吸附, 后逐渐趋于吸附平衡, 这是由于 WSB900 具有较大的比表面积, 丰富的附着位点, Ace 被迅速吸附在 WSB900 的表面; 随着反应的进行, 吸附位点逐渐被占据, 吸附过程逐渐趋于稳定。因此, 选择 WSB900 作为后续实验用 Ace 吸附剂。

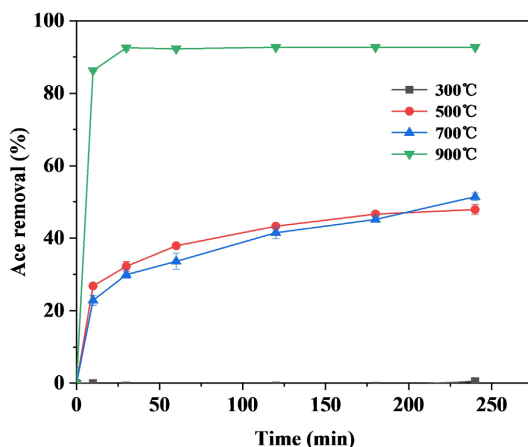


Figure 2. Effect of different pyrolysis temperatures on the adsorption of Ace by WSB

图 2. 不同炭化温度对小麦秸秆生物炭(WSB)吸附 Ace 的性能影响

有研究表明生物炭表面含氧官能团对污染物的吸附起着至关重要的促进作用[15] [16]。如图 3 所示, 随着炭化温度的升高, WSB 表面的羧基(-COOH)、羰基(-C=O)、内脂基(-CH₂)等官能团逐渐消失。这是由于随着炭化温度的升高, 生物质中碳元素形态由脂肪性碳转化为芳香性碳, 含碳量增加, H、O 等元素逐渐挥发[17]。正是由于这种转变, 致使生物炭在高温炭化条件下变得更疏水和具有更强的热稳定性[18], 而更强疏水性的生物炭具有更高的 Ace 吸附能力。

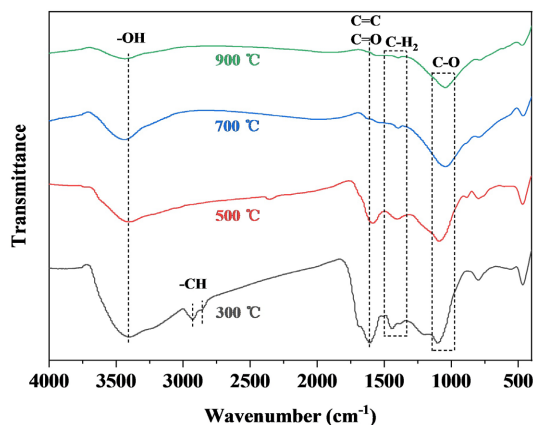


Figure 3. FTIR plots of wheat straw biochar at different carbonization temperatures

图 3. 不同炭化温度小麦秸秆生物炭的 FTIR 图

3.3. Ace 初始浓度对 WSB900 吸附 Ace 的影响

由图 4 可知, 随着 Ace 初始浓度的升高, WSB900 对 Ace 的吸附量越高。在吸附行为刚开始时, 反应溶液中 Ace 的浓度变大, 与 WSB900 表面的 Ace 浓度之间存在较大的浓度差, 导致吸附驱动力高。反应发生的阶段吸附持续进行, WSB900 表面的 Ace 分子慢慢增加, 导致分子间的斥力增大, 当吸附位点逐渐被占据并接近饱和, Ace 分子进入 WSB900 的微孔内部, 由于受到阻力变大, 吸附出现减弱现象, 吸附量缓慢增加, 最终趋于平衡。

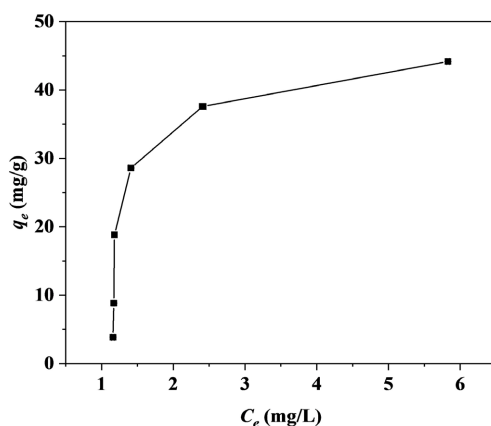


Figure 4. WSB900's Ace isothermal adsorption line
图 4. WSB900 的 Ace 等温吸附线

3.4. pH 对 WSB900 吸附 Ace 的影响

溶液 pH 不仅可以对吸附剂产生影响, 还会改变吸附质的存在形态[19]。由图 5 可知, 在不调节 Ace 溶液 pH 的情况下(pH 5.3), WSB900 对水中 Ace 的吸附率最大, 达 92.7%。通常, 高温条件下制备的生物炭材料的零点电荷大于 7, 表面是带负电的。当溶液 pH > 9 时, 带负电的 Ace (pKa = 9.4) 分子与带负电的生物炭产生静电斥力, 因此, 在研究 pH 影响生物炭吸附水中有机污染物时, 强碱性环境往往不利于该目标污染物的吸附去除。酸性和偏酸性条件下, 带正电的生物炭材料与电中性的 Ace 分子的静电相互作用不显著, 而 WSB900 的酚羟基、醌基可以与 Ace 的酚羟基和芳香酰胺发生氢键作用。此外, 石墨化的 WSB900 与 Ace 之间还可以 π - π 相互作用、彼此吸引[20]。

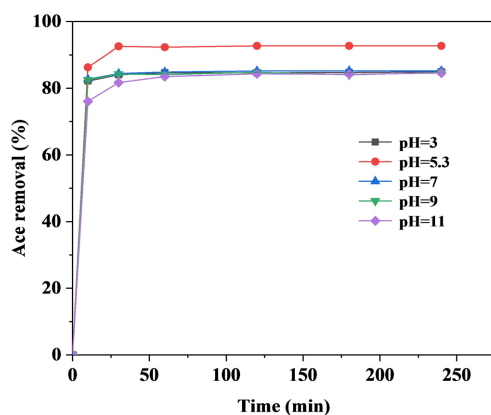


Figure 5. Effect of pH on the adsorption of Ace by WSB900
图 5. pH 对 WSB900 吸附 Ace 的影响

4. 结论

1) 相较于以沼渣等 8 种生物质为原料的生物炭, 小麦秸秆生物炭(WSB)具有最佳的对乙酰氨基酚(Ace)吸附性能。通过最优化实验, 结果显示在炭化温度 900℃、Ace 初始浓度 5 mg/L, pH 5.3 等条件下, WSB 对水中 Ace 的吸附性能最佳, 达 93%。

2) WSB900 吸附水中 Ace 的可能机理是氢键作用和 π - π 相互作用。

3) 以小麦秸秆为原料制备的生物炭具有原料易得、制备方法简单、Ace 吸附效果好等优点, 是一种有效且成本低廉的 Ace 吸附剂。

致 谢

作者感谢科学指南针平台对本研究材料表征的技术支持。

基金项目

本研究由宿州学院博士科研启动项目(2019jb14), 宿州学院大学生创新创业训练计划项目(YBXM23-033), 宿州学院质量工程项目(szxy2023ksjy09)和教育部产学合作协同育人项目(231106707161423)提供经费支持。

参考文献

- [1] 杨程. 城市水系统中 PPCPs 分布及污水处理优化研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [2] Vo, H.N.P., Le, G.K., Nguyen, T.M.H., *et al.* (2019) Acetaminophen Micropollutant: Historical and Current Occurrences, Toxicity, Removal Strategies and Transformation Pathways in Different Environments. *Chemosphere*, **236**, Article ID: 124391. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124391>
- [3] Fisher, E.S. and Curry, S.C. (2019) Evaluation and Treatment of Acetaminophen Toxicity. *Advances in Pharmacology*, **85**, 263-272. <https://doi.org/10.1016/bs.apha.2018.12.004>
- [4] 许新芳. 水解酸化/接触氧化/CASS 工艺处理生物制药废水[J]. 中国给水排水, 2011, 4(27): 65-66.
- [5] Peralta-Hernández, J.M. and Brillas, E. (2023) A Critical Review over the Removal of Paracetamol (Acetaminophen) from Synthetic Waters and Real Wastewaters by Direct, Hybrid Catalytic, and Sequential Ozonation Processes. *Chemosphere*, **313**, Article ID: 137411. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137411>
- [6] 樊杰, 曾萍, 张盼月, 等. Fenton-超声联合处理金刚烷胺制药废水[J]. 环境工程学报, 2014, 5(8): 1745-1746.
- [7] Bahmanzadeh, S. and Noroozifar, M. (2018) Fabrication of Modified Carbon Paste Electrodes with Ni-Doped Lewatit FO36 Nano Ion Exchange Resin for Simultaneous Determination of Epinephrine, Paracetamol and Tryptophan. *Journal Electroanalytical Chemistry*, **809**, 153-162. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.11.073>
- [8] Igwegbe, C.A., Aniagor, C.O., Oba, S.N., *et al.* (2021) Environmental Protection by the Adsorptive Elimination of Acetaminophen from Water: A Comprehensive Review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **104**, 117-135. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.08.015>
- [9] Dao, Y.H., Tran, H.N., Tran-Lam, T.T., *et al.* (2018) Degradation of Paracetamol by an UV/Chlorine Advanced Oxidation Process: Influencing Factors, Factorial Design, and Intermediates Identification. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **15**, Article ID: 2637. <https://doi.org/10.3390/ijerph15122637>
- [10] 高义霞, 王文娟, 呼丽萍, 等. 氯化锌改性樱桃核基生物炭对恩诺沙星的吸附效果[J]. 农业工程学报, 1-9. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2047.S.20240327.1737.054.html>, 2024-04-04.
- [11] 宋红柚, 许中坚, 梅华贤. 改性稻壳生物炭对水中金霉素和土霉素的吸附特征[J]. 地球与环境, 1-11. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/52.1139.p.20240321.1334.001.html>, 2024-04-04.
- [12] 付敦, 王永庆, 王妍, 等. 沼渣水热耦合炭化制备生物炭强化四环素的吸附研究[J]. 宿州学院学报, 2023, 38(6): 28-34.
- [13] 冯雅丽, 张茜, 李浩然, 等. 铁炭微电解预处理高浓度高盐制药废水[J]. 环境工程学报, 2012, 11(21): 34-35.
- [14] Qian, O.A., Zhang, W., Yan, J., *et al.* (2016) Effective Removal of Heavy Metal by Biochar Colloids under Different Pyrolysis Temperatures. *Bioresource Technology*, **206**, 217-224. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.065>

- [15] Tan, X.F., Zhu, S.S., Wang, R.P., *et al.* (2021) Role of Biochar Surface Characteristics in the Adsorption of Aromatic Compounds: Pore Structure and Functional Groups. *Chinese Chemical Letters*, **32**, 2939-2946.
<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.04.059>
- [16] Dai, L., Lu, Q., Zhou, H., *et al.* (2021) Tuning Oxygenated Functional Groups on Biochar for Water Pollution Control: A Critical Review. *Journal of Hazardous Materials*, **420**, Article ID: 126547.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126547>
- [17] 肖欣. 生物炭的多级结构特征、构效关系及其吸附作用研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [18] Tomczyk, A., Sokołowska, Z. and Boguta, P. (2021) Biochar Physicochemical Properties: Pyrolysis Temperature and Feedstock Kind Effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **19**, 191-215.
<https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>
- [19] Peiris, C., Gunatilake, S. R., Mlsna, T. E., *et al.* (2017) Biochar Based Removal of Antibiotic Sulfonamides and Tetracyclines in Aquatic Environments: A Critical Review. *Bioresource Technology*, **246**, 150-159.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.150>
- [20] Patel, M., Kumar, R., Pittman, C. U., *et al.* (2021) Ciprofloxacin and Acetaminophen Sorption onto Banana Peel Biochars: Environmental and Process Parameter Influences. *Environmental Research*, **201**, Article ID: 111218.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111218>