

甲壳素水热炭对四环素吸附性能的研究

梁 斌, 黄祖强, 张燕娟, 胡华宇*

(广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004)

摘要:为了去除水体中的四环素, 合成了甲壳素水热炭吸附剂, 并利用 SEM、XRD、FT-IR 和 N_2 吸附-脱附等温线等对样品进行表征分析; 通过批量吸附、定性和定量分析研究了甲壳素水热炭对四环素的吸附性能。结果表明, 甲壳素水热炭富含羟基、羰基等活性官能团, 存在大量的孔隙结构, 比表面积为 $128.58 \text{ m}^2/\text{g}$; 甲壳素水热炭的吸附过程符合准二级动力学方程和 Langmuir 模型。热力学分析表明, 该过程是自发的吸热反应, 最大吸附量为 95.60 mg/g , 主要吸附机理为化学吸附。

关键词:甲壳素; 水热炭; 四环素; 吸附

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)04-0104-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.021

Adsorption of chitin-based hydrothermal char to tetracycline

LIANG Bin, HUANG Zu-qiang, ZHANG Yan-juan, HU Hua-yu*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: In order to remove tetracycline from water, chitin-based hydrothermal char is synthesized as adsorbent. The samples are characterized by XEM, XRD, FT-IR, nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distributions. Through batch adsorption, qualitative and quantitative analysis, the adsorption characteristics and mechanism of chitin-based hydrothermal char to tetracycline are studied. The results indicate that chitin-based hydrothermal char is rich in active functional groups, such as hydroxyl and carbonyl, and has a lot of pore structures with a specific surface area of $128.58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The adsorption process of chitin-based hydrothermal char to tetracycline accords with the pseudo-second order kinetic equation and Langmuir model. Thermodynamic analysis shows that the process is a spontaneous endothermic reaction. The maximum adsorption capacity of chitin-based hydrothermal char to tetracycline is $95.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, and chemical adsorption dominates the adsorption mechanism.

Key words: chitin; hydrothermal char; tetracycline; adsorption

我国 70% 的四环素用于畜牧业^[1], 然而生物体对四环素的吸收很少, 40%~90% 的四环素会随尿液和粪便进入到环境中^[2]。Li 等^[3] 调查了华北 9 个养猪场以及地下水环境排放的废水样本中的抗生素, 其中四环素类抗生素的平均质量浓度为 $416.4 \mu\text{g/L}$ 。Burke 等^[4] 在德国地表水中检测到四环素质量浓度为 21 ng/L 。Yan 等^[5] 在俄罗斯城市水域中检测到四环素质量浓度为 100 ng/L 。四环素长期存在环境中会改变微生物活性, 诱导土壤抗生素抗性基因, 抑制植物生长, 并通过食物链威胁人类健康^[6]。因此需寻求简易绿色的方法去除水体中的四环素。

吸附法是应用最早、研究最多的一种方法, 吸附过程安全环保、操作简单、效果显著、应用范围广, 并且吸附剂易得、低廉。水热炭原料来源广泛、污染物排放少, 还拥有发达的孔隙结构、稳定的芳香族结构和丰富的表面官能团, 使水热炭在吸附领域中受到

众多关注。

甲壳素化学名称为 β -(1,4)-2-乙酰氨基-2-脱氧-D-葡萄糖, 被认为是纤维素 C-2 位置的羟基被乙酰氨基取代, 在自然界的储量仅次于纤维素, 也是自然界中唯一存在的碱性多糖^[7]。甲壳素含氮量丰富, 是理想的氮掺杂材料之一。

笔者以甲壳素为原料, 机械活化协同 FeCl_3 预处理后水热炭化制备甲壳素水热炭; 以四环素为典型抗生素, 研究甲壳素水热炭对水体中四环素的吸附性能。

1 试剂与仪器

甲壳素 [$(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5)_n$, 实用级]、无水氯化铁 (FeCl_3)、盐酸四环素, 均为分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

微型高压反应釜 (YZPR-250(M) 型), 上海岩征实验仪器有限公司生产; 台式铣钻床 (ZXJ7025

收稿日期: 2021-04-30; 修回日期: 2022-02-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (22068007, 22008041); 广西自然科学基金项目 (2019GXNSFDA245020, 2017GXNSFEA198001); 广西大学科研基金资助项目 (XJPZ160713)

作者简介: 梁斌 (1996-), 女, 硕士研究生, 主要从事纤维炭材料及废水处理研究, 1197453765@qq.com; 胡华宇 (1972-), 男, 硕士, 教授, 主要从事高分子材料研究工作, 通讯联系人, yuhuah@163.com。

型),上海森下机电制造有限公司月河分公司生产。

2 实验方法

2.1 甲壳素水热炭的制备

甲壳素水热炭的制备流程如图 1 所示。将 500 mL 的铅球、10 g 甲壳素和 0.7 g FeCl_3 共同加入到不锈钢球磨罐中,并在球磨罐的外套加以 30℃ 恒温循环水,转速为 500 r/min 下球磨 1 h,最后通过分筛得到甲壳素预处理样品;将 2 g 预处理后的样品、40 mL 蒸馏水加入到 250 mL 石英玻璃内衬中,再将其放入反应釜中密封,通入氮气,高压反应釜在 230℃ 反应 8 h;分离固-液产物,无水乙醇洗涤固体产物,而后冷冻干燥过夜得到甲壳素水热炭,记作 C/MAFCT。

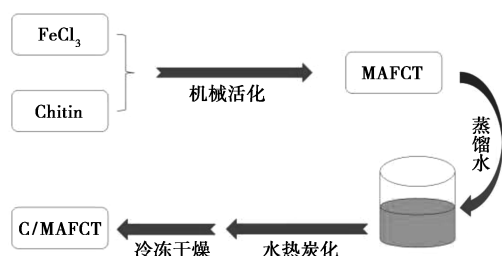


图 1 甲壳素水热炭的制备流程

2.2 吸附试验

2.2.1 初始 pH 的影响

考察反应初始 pH 对四环素的吸附性能的影响。称取 0.020 0 g C/MAFCT,量取 20 mL 50 mg/L 的四环素放置于 50 mL 的锥形瓶中,并用 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L NaOH 将溶液分别调节至 pH 分别为 4、5、6、7、8。置于恒温水浴振荡器中,控制温度为 50℃、转速为 150 r/min、反应时间为 12 h,利用紫外分光光度计测定溶液中四环素的吸光度,计算溶液中四环素的浓度。

吸附剂的 pH 零点由电势滴定法测得^[8],称取 11 份 0.1 g C/MAFCT 置于 100 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 0.1 mol/L NaNO_3 溶液,用 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L HNO_3 调 pH 至 2~12 (pH_i),将调好 pH 的锥形瓶置于恒温水浴振荡器中,调整转速为 150 r/min,在室温下振荡 48 h,使用 pH 计测量此时的 pH_f ,以 $\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$ 对 pH 作图,得到一条直线, $\Delta\text{pH} = 0$ 处为吸附剂的 pH 零点 (pH_{PZC})。

2.2.2 温度的影响

考察反应温度对四环素的吸附性能的影响。称取 0.020 0 g C/MAFCT,量取 20 mL 50 mg/L 的四环素并置于 50 mL 锥形瓶中,用 0.1 mol/L NaOH 将溶液调至 pH=6,置于恒温水浴振荡器中,控制温度分

别为 30、35、40、45、50、55、60℃ 和 65℃,在转速为 150 r/min、反应时间为 12 h 的条件下,利用紫外分光光度计测定溶液中四环素的吸光度,计算溶液中四环素的浓度。

2.2.3 吸附动力学试验

称取 0.020 0 g C/MAFCT 于 50 mL 锥形瓶中,分别加入 20 mL 50 mg/L 四环素溶液,调节 pH 为 6,于 50℃ 振荡,分别于 10、20、30、60、120、240、480、720 min 取样,利用紫外分光光度计测定溶液中四环素的吸光度,计算溶液中四环素的浓度。采用 Lagergren 准一级动力学模型^[9]和准二级动力学模型^[10]进行动力学拟合,探讨吸附过程的控速步骤和吸附机理。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (2)$$

2.2.4 吸附等温线试验

称取 0.020 0 g 的 C/MAFCT 于 50 mL 锥形瓶中,分别加入 20 mL 质量浓度分别为 25、50、75、100、125 mg/L 的四环素溶液,调节 pH 为 6,于 50℃ 振荡 12 h,利用紫外分光光度计测定溶液中四环素的吸光度,计算溶液中四环素的浓度。采用 Langmuir 吸附等温线和 Freundlich 吸附等温线模型进行等温吸附拟合^[11],估算吸附剂的宏观表面结构、吸附层结构和吸附机理。

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

2.2.5 吸附热力学

称取 0.020 0 g 的 C/MAFCT 于 50 mL 锥形瓶中,分别加入 20 mL 质量浓度为 50 mg/L 的四环素溶液,调节 pH 为 6,分别于 30、35、40、45、50℃ 振荡 12 h,利用紫外分光光度计测定溶液中四环素的吸光度,利用以下公式计算溶液中四环素的浓度:

$$\ln K_C = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R \quad (5)$$

2.3 测试与表征

利用 SUPRA 5S Sapphire 型扫描电子显微镜观察样品的形貌。将样品均匀涂在样品台的导电胶上,喷金处理后进行测试;利用 Uitimal IV X 型射线衍射仪(XRD)分析样品的晶体结构;利用 Nicolet IS 10 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行分析;利用美国麦克 ASAP2460 全自动比表面及孔隙度分析仪分析样品的比表面积和孔径分布。

3 结果与讨论

3.1 甲壳素水热炭的形貌与结构

3.1.1 SEM 分析

C/MAFCT 的 SEM 图如图 2 所示。从图 2 中可

以看出, C/MAFCT 存在大量的微小炭球, 这些微小炭球堆叠在一起, 形成了较为明显的孔隙结构, 这些孔隙结构为后续的吸附应用提供了可行性。

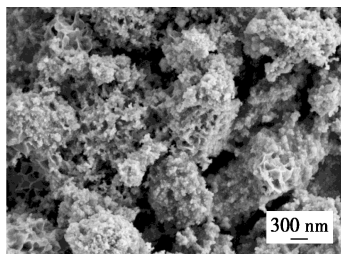
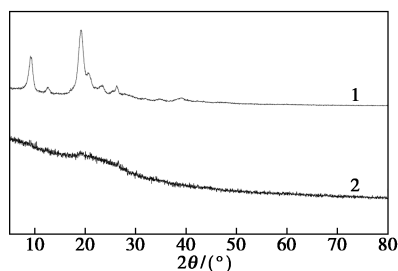


图 2 C/MAFCT 的 SEM 图

3.1.2 XRD 分析

甲壳素和 C/MAFCT 的 XRD 谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 几乎观察不到甲壳素的晶体结构衍射峰, 仅为一条偏移基线的曲线, 说明经过水热炭化之后, 大部分甲壳素已经转化为无定形炭。



1—甲壳素; 2—C/MAFCT

图 3 甲壳素和 C/MAFCT 的 XRD 图

3.1.3 比表面积和孔径分析

C/MAFCT 的比表面积和孔径分析参数如表 1 所示。

表 1 C/MAFCT 的比表面积和孔径分析参数

样品	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm
C/MAFCT	128.58	0.301	9.38

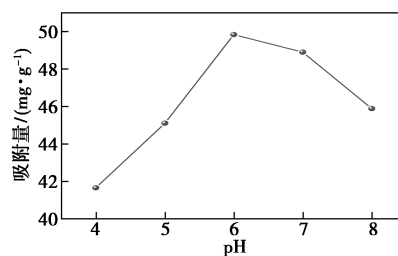
由表 1 中可以看出, C/MAFCT 的比表面积为 $128.58 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.301 \text{ cm}^3/\text{g}$, 孔径为 9.38 nm , 为介孔, 有利于后续的吸附反应。

3.2 C/MAFCT 对四环素的吸附

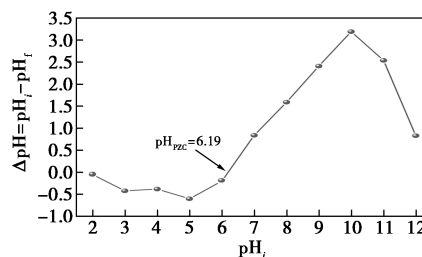
3.2.1 pH 的影响

四环素为两性物质, 存在 3 个电离平衡常数: $pK_{a1} = 3.30$, $pK_{a2} = 7.69$ 和 $pK_{a3} = 9.69$, 因此, 四环素在不同 pH 环境中离子存在形式不同, $\text{pH} < pK_{a1}$, 四环素在溶液中带正电荷 (+1); $pK_{a1} < \text{pH} < pK_{a2}$, 四环素在溶液中呈两性 ($0+/-$); $\text{pH} > pK_{a2}$, 四环素在溶液中带负电荷 (-1)^[12]。实验中 pH 的研究范围为 4~8, 实验结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 当 pH

在 4~6 范围内时, 四环素的吸附容量由 41.7 mg/g 增大至 49.8 mg/g ; pH 增大至 8 时, 吸附容量减少至 45.9 mg/g 。在 $\text{pH} = 6$ 时, 吸附效果最好, 其原因可以通过四环素在溶液中的特性以及吸附剂的 pH 零点解释。当 pH 小于 6 时, C/MAFCT 被质子化, 表面带正电荷, pH 在 4~6 范围内, 四环素呈两性, pH 越大, 负电荷浓度增大, 有利于通过静电引力吸附四环素分子; 当 pH 大于 6 时, C/MAFCT 表面带负电荷, pH 在 6~7.3 范围内, 四环素仍旧呈现两性离子共存, 由于静电引力, 吸附容量下降不大; 当 pH 大于 7.3 时, 四环素带负电, 吸附剂与四环素分子之间产生静电斥力, 不利于吸附反应的进行, 因此吸附容量下降趋势明显。



(a) 初始 pH 的影响



(b) C/MAFCT 的 pH_{PZC}

图 4 pH 的影响

3.2.2 温度的影响

温度对吸附性能的影响如图 5 所示。由图 5 可知, 随着反应温度的升高, 吸附量先上升后下降。这是由于温度升高, 四环素分子从外边界层扩散到吸附剂孔径内的扩散速率逐渐提高, 吸附容量增加, 因此在一定温度范围内, 升高温度有利于吸附反应的进行; 但是温度超过 50°C , 吸附量有所下降, 这是因

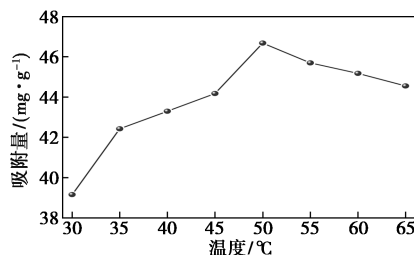
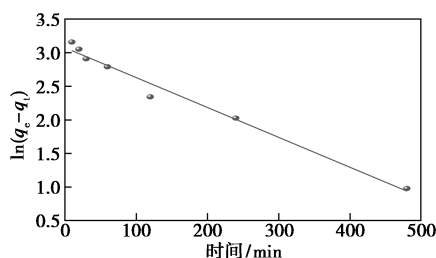


图 5 吸附温度的影响

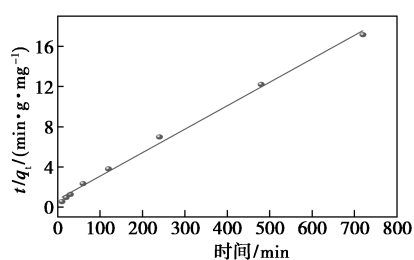
为随着温度的持续升高,开始出现脱附现象,导致吸附量降低。

3.2.3 吸附动力学

C/MAFCT 对四环素吸附的准一级动力学方程和准二级动力学方程如图 6 所示,其动力学参数如表 2 所示。由图 6 和表 2 中可以看出,C/MAFCT 对四环素的吸附过程更符合准二级动力学方程,准二级动力学方程拟合系数(R^2)大于 0.99,准二级动力学模型假设吸附由化学吸附控制^[11-13]。C/MAFCT 中存在羧基、羟基和氨基等活性基团,可以与四环素中的酚羟基(C—OH)、酰胺基(CO—NH)和二甲氨基(N(CH₃)₂)发生作用吸附在吸附剂表面。



(a) 准一级动力学方程



(b) 准二级动力学方程

图 6 C/MAFCT 对四环素吸附的动力学方程

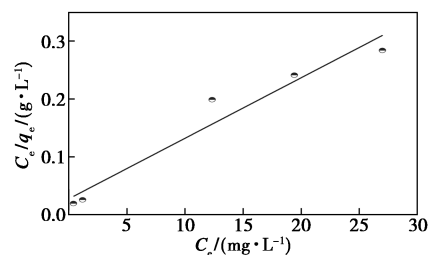
表 2 C/MAFCT 吸附四环素的动力学参数

$C_0/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$q_{e,\text{exp}}$	准一级动力学方程		
		$q_{1e,\text{cal}}$	k_1	R^2
50	41.98	21.64	0.00445	0.9786
$C_0/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$q_{e,\text{exp}}$	准二级动力学方程		
		$q_{2e,\text{cal}}$	k_2	R^2
50	41.98	42.84	0.000724	0.9955

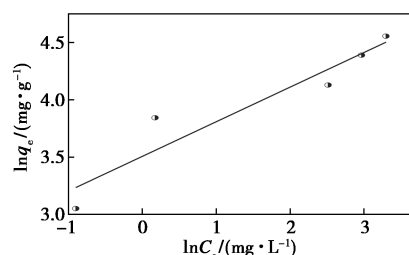
3.2.4 吸附等温线

吸附等温线用来评价吸附剂与吸附质之间的作用强弱。C/MAFCT 吸附四环素的等温吸附线如图 7 所示,等温吸附参数如表 3 所示。由图 7、表 3 中可以看出,Langmuir 模型拟合决定系数 R^2 为 0.936 1, Freundlich 模型拟合决定系数 R^2 为 0.870 3,因此 Langmuir 模型能更好地描述 C/MACFT 对四环

素的吸附过程,表明该吸附过程主要为单分子层的化学吸附^[14],50℃下,最大吸附量为 95.60 mg/g。



(a) Langmuir 吸附等温线



(b) Freundlich 吸附等温线

图 7 C/MAFCT 对四环素的吸附等温线

表 3 C/MAFCT 吸附四环素的等温吸附参数

等温线模型	参数	数值
Langmuir isotherm	$Q_{\text{max}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	95.60
	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.3822
	R^2	0.9361
Freundlich isotherm	$1/n$	0.3021
	$K_F/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	33.35
	R^2	0.8703

3.2.5 吸附热力学

C/MAFCT 吸附四环素的热力学拟合方程如图 8 所示,其热力学参数如表 4 所示。由图 8 及表 4 中可以看出,在所有试验温度下, ΔG^0 均小于零,且其绝对值随温度的升高而增大,表明 C/MAFCT 吸附四环素是自发的有利反应过程,温度越高,自发程度越大; ΔS^0 表示反应的有序程度, ΔS^0 大于零,表明该吸附过程的混乱程度增大; ΔH^0 为正值,表明该吸附过程是吸热反应,升高温度有利于反应的进行,这与温度对吸附的影响结果一致。

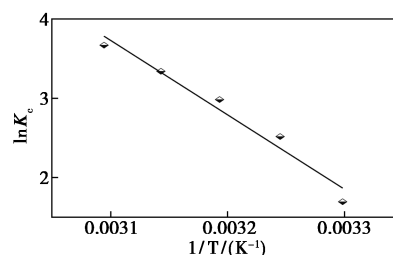


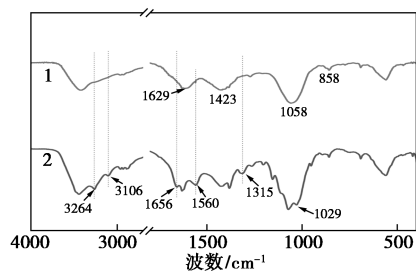
图 8 C/MAFCT 对四环素吸附的热力学方程

表 4 C/MAFCT 吸附四环素的热力学参数

$\Delta H^0 /$ (kJ· mol ⁻¹)	$\Delta S^0 /$ (J· mol ⁻¹ · K ⁻¹)	$\Delta G^0 /$ (kJ·mol ⁻¹)				
		303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
78.07	273.03	-4.267	-6.445	-7.765	-8.833	-9.857

3.2.6 FT-IR 分析

C/MAFCT 吸附四环素前后的 FT-IR 谱图如图 9 所示。由图 9 中可以看出,在 C/MAFCT 中,1 629 cm⁻¹处对应于芳族共轭 C=O 和 C=C 的伸缩振动,1 423 cm⁻¹处为 C=O 羧酸根离子的伸缩振动,1 058 cm⁻¹处表示 C—N 的伸缩振动,858 cm⁻¹对应于芳香烃的 C—H 面外弯曲振动吸收峰^[15-16]。吸附四环素后,这几个峰强度均有所下降,还出现了几个新峰,3 264 cm⁻¹和 3 016 cm⁻¹处为 N—H 键的伸缩振动,1 656 cm⁻¹处为酰胺 I 带羰基 C=O 的伸缩振动,1 560 cm⁻¹处为酰胺 II 带 N—H 键的弯曲振动^[17-19],1 315 cm⁻¹处归属于 C=O 羧酸根离子的伸缩振动,1 029 cm⁻¹处对应于 C—O 的伸缩振动^[16],说明在吸附过程中,C/MAFCT 和四环素分子之间发生化学反应生成了新的化学键,四环素成功地吸附在 C/MAFCT 表面上,这与动力学方程、等温线分析结果一致,吸附过程主要是化学吸附。



1—吸附四环素前;2—吸附四环素后

图 9 C/MAFCT 吸附四环素前后的 FT-IR 谱图

4 结论

(1) C/MAFCT 是由大量微小炭球堆叠在一起形成的多孔炭材料,富含羰基、羟基等活性官能团;其比表面积为 128.58 m²/g,存在介孔结构。

(2) C/MAFCT 吸附四环素的最大吸附量为 95.60 mg/g;C/MAFCT 吸附四环素符合准二级动力学方程和 Langmuir 模型,吸附过程由化学吸附主导,热力学分析表明,该吸附过程为自发的吸热反应。

(3) C/MAFCT 具有丰富的四环素结合点位,—COOH、—OH、—NH 基团参与了四环素的吸附过

程;但 C/MAFCT 对四环素的吸附机理仍需进一步研究。

参考文献

- [1] Pan M, Chu L M. Adsorption and degradation of five selected antibiotics in agricultural soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 545-546: 48-56.
- [2] Lin Z, Zhen Z, Luo S, et al. Effects of two ecological earthworm species on tetracycline degradation performance, pathway and bacterial community structure in laterite soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125212.
- [3] Li X, Liu C, Chen Y, et al. Antibiotic residues in liquid manure from swine feedlot and their effects on nearby groundwater in regions of North China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(12): 11565-11575.
- [4] Burke V, Richter D, Greskowiak J, et al. Occurrence of antibiotics in surface and groundwater of a drinking water catchment area in Germany [J]. *Water Environ Res*, 2016, 88(7): 652-659.
- [5] Yan C, Yang Y, Zhou J, et al. Antibiotics in the surface water of the Yangtze Estuary: Occurrence, distribution and risk assessment [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 175: 22-29.
- [6] Gu J, Chen C, Huang X, et al. Occurrence and risk assessment of tetracycline antibiotics in soils and vegetables from vegetable fields in Pearl River Delta, South China [J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 776: 145959.
- [7] 徐培. 类芽孢杆菌甲壳素酶的酶学性质、热稳定性改造及应用研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [8] 徐洁, 侯万国, 周维芝, 等. 东北草甸棕壤的零电荷点和界面酸-碱反应特征平衡常数 [J]. *化学学报*, 2007, 65(13): 1191-1196.
- [9] Ho Y S, McKay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 1998, 76(4): 332-340.
- [10] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. *Process Biochemistry*, 1999, 34(5): 451-465.
- [11] 王鹏. 磁性壳聚糖复合微粒的制备及对两种阴离子染料的吸附性能研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2015.
- [12] 冷一非. 微生物降解四环素特性及降解机理研究 [D]. 武汉: 中国地质大学, 2017.
- [13] 王彦隽, 赵婷婷, 王维大. 玉米秸秆生物炭对水溶液中 Th(IV) 的吸附性能 [J]. *安全与环境学报*, 2020, 20(6): 2375-2382.
- [14] 李静, 鲍东杰, 田云阁, 等. 纳米二氧化锰@还原氧化石墨烯对水中 pb(II) 的吸附性能与吸附机制研究 [J]. *化工新型材料*, 2021, 02(49): 195-199.
- [15] Liu F, Yu R, Ji X, et al. Hydrothermal carbonization of holocellulose into hydrochar: Structural, chemical characteristics, and combustion behavior [J]. *Bioresour Technol*, 2018, 263: 508-516.
- [16] Choi Y, Choi T, Gurav R, et al. Adsorption behavior of tetracycline onto Spirulina sp. (microalgae)-derived biochars produced at different temperatures [J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 710: 136282.
- [17] Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2006, 31(7): 603-632.
- [18] 栾芳. 氨基甲壳素/壳聚糖及其衍生物的制备与生物活性研究 [D]. 烟台: 中国科学院大学(中国科学院烟台海岸带研究所), 2018.
- [19] Sedaghat F, Yousefzadi M, Toiserkani H, et al. Chitin from Penaeus merguensis via microbial fermentation processing and antioxidant activity [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 82: 279-283. ■