



请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

## Ti02-Si02改性香蕉皮生物炭对水中二氯喹啉酸吸附性能研究

卿朝霞,付敬,袁林,曾新颜,魏维科,杨丽华

## 引用本文:

卿朝霞, 付敬, 袁林, 曾新颜, 魏维科, 杨丽华. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>改性香蕉皮生物炭对水中二氯喹啉酸吸附性能研究[J]. 农业环境科 学学报, 2023, 42(3): 632-640.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0764

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

## 高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附研究

蒋子旸,徐敏,伍钧 农业环境科学学报.2021,40(4):876-883 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123

## 锰氧化物改性生物炭对水中四环素的强化吸附

赵志伟,陈晨,梁志杰,崔福义 农业环境科学学报.2021,40(1):194-201 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0803

玉米秸秆碱化处理制备的生物炭吸附锌的特性研究

朱银涛, 李业东, 王明玉, 马秀兰, 张秋萍, 王玉军 农业环境科学学报. 2018, 37(1): 179-185 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0917

生物质改性吸附材料的制备工艺优化及对氨氮的吸附特性 平巍, 李波, 董建丰, 杨槟榕, 闫晨宇, 吴彦 农业环境科学学报. 2017, 36(12): 2521-2526 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0731

不同温度制备香根草生物炭对Cd2+的吸附特性与机制 邓金环, 郜礼阳, 周皖婉, 杜伟庭, 蔡昆争, 陈桂葵, 黄飞 农业环境科学学报. 2018, 37(2): 340-349 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1066



关注微信公众号,获得更多资讯信息

卿朝霞, 付敬, 袁林, 等. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>改性香蕉皮生物炭对水中二氯喹啉酸吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(3): 632-640. QING Z X, FU J, YUAN L, et al. A study on the adsorption of quinclorac in water using TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> modified banana peel biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(3): 632-640.

## TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>改性香蕉皮生物炭对水中 二氯喹啉酸吸附性能研究

卿朝霞1,2,付敬1,袁林1,曾新颜1,魏维科1,2,杨丽华1,2\*

(1.湖南农业大学资源环境学院,长沙 410128; 2.湖南农业大学农业环境保护研究所,长沙 410128)

摘 要:为了寻找有效去除污水中二氯喹啉酸(QNC)的方法,以农业废弃物香蕉皮为原料,磷酸、TiO2和SiO2为活化剂,制备了 TiO2-SiO2改性香蕉皮生物炭(Ti-Si-BC)。采用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)、比表面积法(BET)和元素 分析(EDS)等手段对改性前后生物炭的物理化学性质进行表征,研究了Ti-Si-BC对QNC的吸附机理以及接触时间、初始浓度、温 度和吸附剂用量等因素对吸附效果的影响。结果表明:磷酸、TiO2和SiO2的协同改性显著提高了生物炭的比表面积并增加了吸附 点位。在QNC初始浓度为60 mg·L<sup>-1</sup>时,Ti-Si-BC对QNC的吸附率是天然香蕉皮生物炭(BC)的2.5倍。Ti-Si-BC对QNC的吸附 动力学过程更符合准二级动力学模型,说明吸附包括表面的物理吸附和内部的化学扩散。等温吸附过程更符合 Freundlich 模型, 说明吸附为非均相多层吸附。热力学结果表明该吸附为吸热的自发反应。Ti-Si-BC对QNC吸附的机理主要包括孔隙填充、静电 和氢键等作用,其吸附效果较BC明显提高,具有良好的应用潜力。

关键词:香蕉皮生物炭;TiO<sub>2</sub>;SiO<sub>2</sub>;改性;吸附;二氯喹啉酸

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)03-0632-09 doi:10.11654/jaes.2022-0764

#### A study on the adsorption of quinclorac in water using TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> modified banana peel biochar

QING Zhaoxia<sup>1,2</sup>, FU Jing<sup>1</sup>, YUAN Lin<sup>1</sup>, ZENG Xinyan<sup>1</sup>, WEI Weike<sup>1,2</sup>, YANG Lihua<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2. Institute of Agricultural Environmental Protection, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

**Abstract**: To find an effective method of removing quinclorac (QNC) from polluted water,  $TiO_2-SiO_2$  modified banana peel biochar(Ti-Si-BC) was prepared from banana peel (agricultural waste) and modified using phosphoric acid,  $TiO_2$ , and  $SiO_2$ . Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), specific surface area method (BET), and elemental analysis (EDS) were used to characterize the physical and chemical properties of the modified and pristine biochar. The adsorption mechanism of Ti-Si-BC on QNC and the effects of contact time, initial concentration of QNC, temperature, and amount of adsorbent on the adsorption effect were studied. The results showed that the synergistic modification of phosphoric acid,  $TiO_2$ , and  $SiO_2$  significantly increased the specific surface area and adsorption sites of biochar. When the initial concentration of QNC was 60 mg  $\cdot$  L<sup>-1</sup>, the adsorption rate of Ti-Si-BC on QNC was 2.5 times that of natural banana peel biochar(BC). The adsorption kinetics of QNC on Ti-Si-BC was more in line with the quasi-second-order kinetic adsorption model, which included physical adsorption on the surface and internal chemical diffusion. The isothermal adsorption process was more consistent with Freundlich model, which is a heterogeneous multilayer adsorption. Thermodynamic results showed that the adsorption of QNC on Ti-Si-BC was a spontaneous and endothermic reaction. Void filling,

\*通信作者:杨丽华 E-mail:44067507@gg.com

收稿日期:2022-07-28 录用日期:2022-11-18

作者简介:卿朝霞(1999-),女,湖南娄底人,硕士研究生,研究方向为水体污染修复。E-mail:1908205069@qq.com

基金项目:湖南省教育厅项目(19C0919)

Project supported : The Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province, China (19C0919)

electrostatics, and hydrogen bonding were the main mechanisms for the removal of QNC through Ti-Si-BC adsorption. The adsorption capacity of Ti-Si-BC was significantly improved compared with that of BC, indicating that Ti-Si-BC had a good application prospect for the removal of QNC in water.

Keywords: banana peel biochar; TiO2; SiO2; modification; adsorption; quinclorac

二氯喹啉酸(Quinclorac,QNC)是一类激素型喹 啉羧酸类除草剂,主要用于防稻田稗草,其性质稳定, 在环境中很难降解<sup>[1-2]</sup>。随着QNC的使用逐年增加, 不可避免地引起其对土壤、地表水和地下水的污染, 进而对生态系统造成了极大风险<sup>[3-4]</sup>。如何高效去除 QNC等除草剂已成为水污染治理领域中亟待解决的 问题。吸附法具有操作简单、成本低且效果好等优 点,是目前最常用的有机污染污水处理方法之一<sup>[5-6]</sup>, 而吸附法中吸附剂的选用至关重要。

近年来,生物炭作为一种新兴吸附剂,因其具有 原料易得、价格低廉、吸附效果好等优点[7-8]而得到研 究人员的广泛关注。与传统活性炭相比,生物炭对环 境中有机污染物的吸附能力仍然有限,为了提高生物 炭的吸附能力,通常对其进行改性,如利用酸碱、负载 非金属或组合改性等物理化学方法,改变生物炭表面 孔隙结构和官能团含量,从而提高吸附能力<sup>[9-11]</sup>。Ahmad 等<sup>19</sup>的研究发现生物炭与SiO<sub>2</sub>复合可以改善原始生物 炭的物理化学特性,因为SiO2具有更高的水热稳定性 和比表面积,从而提高对As(V)的吸附能力。TiO<sub>2</sub>是 一种典型的光催化剂,同时也可以作为改性剂,TiO2 与多孔材料复合,能够在提高吸附性能的同时将污染 物降解,利用其与生物炭两者之间的有效协调作用可 以对水体中的污染物进行有效地吸附和降解。例如 Li等<sup>[12]</sup>通过碳化制备的C@TiO<sub>2</sub>核壳吸附剂对水中的 罗丹明B的吸附能力远高于C(ZIF-8)和TiO<sub>2</sub>。

我国是香蕉生产大国,年生产量在1100万t以 上<sup>[13]</sup>,但是目前对于香蕉皮的利用十分有限,大部分 被当作垃圾直接丢弃,污染环境的同时也造成了资源 浪费。香蕉皮中含有丰富的纤维素和木质素,其内部 结构疏松多孔,是一种制备生物炭的优异原料<sup>[14-15]</sup>。 因此本研究以农业废弃物香蕉皮为原料,以磷酸、 TiO<sub>2</sub>和SiO<sub>2</sub>为活化剂制备出改性香蕉皮生物炭(Ti-Si-BC),并通过扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、 元素分析(EDS)、红外光谱(FTIR)、比表面积法(BET) 等手段对生物炭改性前后的物理化学性质进行分析, 研究了接触时间、初始浓度、温度、吸附剂用量对Ti-Si-BC吸附QNC的影响,并采用吸附动力学模型和等 温吸附模型拟合,探讨其吸附机制。研究结果可为 QNC污染水体的修复治理提供新的思路与理论依据。

## 1 材料与方法

## 1.1 试剂及仪器

试剂:QNC标准品(农业农村部农药检定所, 98.1%),甲醇(江苏汉邦科技有限公司,色谱纯),乙 酸(天津市恒兴化学试剂制造有限公司,分析纯),氯 化钙(天津市博迪化工有限公司,化学纯),磷酸[阿拉 丁试剂(上海)有限公司,分析纯],无水乙醇(天津市 恒兴化学试剂制造有限公司,分析纯),钛酸四丁酯 (国药集团化学试剂有限公司,分析纯),二氧化硅(国 药集团化学试剂有限公司,分析纯)。

仪器:Perkin Elmer Spectrum 65 傅里叶红外光谱 仪(珀金埃尔默仪器有限公司),XRD-6000 衍射仪 (日本岛津公司),Agilent Technologies 1260 型高效液 相色谱(美国安捷伦公司),JSM-6380LV 型扫描电镜 (日本电子株式会社),TD5A 台式高速离心机(湘仪仪 器厂),QUADRASORBI66 比表面积分析仪(美国康塔 仪器公司),Vario Macro cude 元素分析仪(德国艾力 蒙塔公司)。

## 1.2 不同香蕉皮生物炭的制备

天然香蕉皮生物炭(BC)的制备:香蕉去肉后的 香蕉皮用蒸馏水洗净,转移至烘箱中,在100℃条件 下烘干,用万能粉碎机进行粉碎,过100目筛后在马 弗炉中500℃加热2h得到BC。

磷酸改性香蕉皮生物炭(P-BC)的制备:称取上 述过100目筛后的香蕉皮粉末50g置于具塞三角瓶 中,然后加入100mL体积分数为30%的磷酸,进行加 塞密封振荡,振荡频率为150r·min<sup>-1</sup>,温度为25℃,振 荡时间12h后过滤,制得掺杂磷酸的香蕉皮粉末,将 其放在马弗炉中500℃加热2h得到P-BC。

Ti-磷酸改性香蕉皮生物炭(Ti-BC)的制备:将上 述制得的掺杂磷酸的香蕉皮粉末全部转移至具塞三 角瓶中,另取一烧杯先加入150 mL的无水乙醇,然后 加入20 mL 钛酸四丁酯,最后向烧杯中加入2.5 mL 冰乙酸,制备成TiO<sub>2</sub>溶胶,将烧杯中的TiO<sub>2</sub>溶胶混合 液慢慢滴入装有磷酸改性香蕉皮粉末的具塞三角瓶 中,加塞进行密封振荡,振荡频率为150 r•min<sup>-1</sup>,温度

www.aer.org.cn

为25℃,振荡时间为2h。向具塞三角瓶中加入用磷酸配制成 pH=2的蒸馏水2.5 mL,然后继续进行密封振荡,振荡频率为150 r·min<sup>-1</sup>,温度为25℃,振荡时间为4h,振荡完成后进行过滤,得到掺杂Ti-磷酸的香蕉皮粉末,将其放入马弗炉中500℃加热2h得到Ti-BC。

TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-香蕉皮生物炭(Ti-Si-BC)的制备:将 上述得到的掺杂Ti-磷酸的香蕉皮粉末用坩埚盛放, 在100℃的烘箱中烘10h取出,放在室温下老化2d。 然后置于马弗炉中500℃碳化2h,冷却至室温,取3g 碳化的生物炭置于锥形瓶中,并加入100mL盐酸(1 mol·L<sup>-1</sup>),进行密封振荡,振荡频率为150 r·min<sup>-1</sup>,温 度为25℃,振荡12h后抽滤,用蒸馏水洗至中性,而 后滤渣在100℃的烘箱中烘干,时间为2h,室温冷 却。另外称量0.5gSiO<sub>2</sub>,置于烧杯中,其中加入40mL 无水乙醇,搅拌5min,取上述加盐酸烘干后制备所得 的生物炭1g于锥形瓶中,将烧杯中配制好的SiO2 混合液匀速滴入该锥形瓶中(SiO2与生物炭的质量 比为0.5:1.0),超声5min后密封振荡,振荡频率为 150 r·min<sup>-1</sup>,温度为25 ℃,振荡时间为12 h,振荡完成 后进行过滤,滤渣在100℃的烘箱中烘干,即制得 Ti-Si-BC复合吸附材料。

#### 1.3 香蕉皮生物炭的表征

通过JSM-6380LV型扫描电镜(SEM)对香蕉皮 生物炭样品形状和表面特征的变化进行表征,使用 Perkin Elmer Spectrum 65傅立叶红外光谱分析仪(FTIR) 对香蕉皮生物炭的表面官能团进行表征,采用XRD-6000 衍射仪(XRD)对香蕉皮生物炭的晶体结构进行 表征,采用QUADRASORBI66 比表面积分析仪(BET) 对香蕉皮生物炭的比表面积与孔隙大小进行表征,通 过 Vario Macro cude 元素分析仪(EDS)对香蕉皮生物 炭的元素成分及含量进行表征。

## 1.4 吸附实验

1.4.1 天然生物炭和不同改性生物炭对 QNC 吸附性能的比较

称取 BC、P-BC、Ti-BC 和 Ti-Si-BC 材料各 0.20 g 置于离心管中,分别加入 20 mL不同浓度(5~60 mg・ L<sup>-1</sup>)的 QNC标准溶液,放至恒温振荡器(150 r・min<sup>-1</sup>, 25 ℃)中振荡 24 h后取样,然后在 3 500 r・min<sup>-1</sup>下离心 10 min,取上清液过 0.22 μm 滤膜后待 HPLC测定。 1.4.2 Ti-Si-BC 对 QNC 吸附性能的研究

在 Ti-Si-BC 用量实验中,分别称取 0.01、0.02、 0.10、0.20、0.30、0.40、0.50 g(添加浓度分别为 0.5、

#### 农业环境科学学报 第42卷第3期

1.0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0 g·L<sup>-1</sup>)Ti-Si-BC 置于 50 mL 具塞离心管中,加入 20 mL 50 mg·L<sup>-1</sup>的 QNC标准 溶液,于恒温振荡器(150 r·min<sup>-1</sup>, 25 ℃)中振荡 24 h 后取样,余下离心和过膜实验步骤同1.4.1。

在吸附动力学实验中,称取 0.20 g Ti-Si-BC 置于 离心管中,加入 20 mL 50 mg·L<sup>-1</sup>的 QNC标准溶液,放 至恒温振荡器(150 r·min<sup>-1</sup>, 25 ℃)中振荡,分别于 0.25、0.5、1、2、4、6、8、10、12、16、24、48 h 后取样,余下 离心和过膜实验步骤同1.4.1。

在吸附等温线实验中,称取 0.20 g Ti-Si-BC 置于 离心管中,加入 20 mL 不同浓度(5~60 mg·L<sup>-1</sup>)的 QNC 标准溶液,分别于 15、25、35 ℃的恒温振荡器 (150 r·min<sup>-1</sup>)中振荡 24 h 后取样,余下离心和过膜实 验步骤同 1.4.1。

以上各处理均重复3次,同时做空白对照实验。

## 1.5 QNC 的 HPLC 分析检测条件

色谱柱为不锈钢SB-C18色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm),流动相A为甲醇,B为体积分数为1%的乙酸水 溶液,A与B比例为45:55(*V/V*),流速为1.0 mL·min<sup>-1</sup>, 检测波长为240 nm,柱温为30℃,进样量为20 μL。

## 1.6 数据处理

1.6.1 吸附量

$$q_e = \frac{\left(C_0 - C_e\right)V}{m} \tag{1}$$

式中: $q_e$ 为平衡时刻的吸附量, mg·g<sup>-1</sup>; $C_0$ 为溶液中 QNC的初始浓度, mg·L<sup>-1</sup>; $C_e$ 为吸附平衡时溶液中 QNC的浓度, mg·L<sup>-1</sup>;V为溶液体积, mL;m为香蕉皮 生物炭投加量, g。

1.6.2 吸附动力学

准一级动力学方程: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$  (2)

准二级动力学方程:
$$\frac{t}{q_i} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$
 (3)

颗粒扩散模型:
$$q_t = k_d t^{0.5} + C$$
 (4)

式中: $q_e$ 为平衡时刻的吸附量,mg·g<sup>-1</sup>; $q_t$ 为t时刻的吸附量,mg·g<sup>-1</sup>; $q_t$ 为t时刻的吸附量,mg·g<sup>-1</sup>; $k_1$ 为准一级动力学方程的速率常数,g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>; $k_2$ 为准二级动力学方程的速率常数,g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>; $k_4$ 为粒子扩散速率常数,mg·g<sup>-1</sup>·h<sup>-0.5</sup>;C为与边界层效应相关的参数;t为吸附时间,min。

1.6.3 吸附等温线

Langmuir 方程:
$$q_{e} = \frac{q_{m} K_{L} C_{e}}{1 + K_{L} C_{e}}$$
 (5)

Freundlich 方程:
$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$
 (6)

式中: $q_e$ 和 $q_m$ 分别为平衡吸附量与饱和吸附量,mg·g<sup>-1</sup>;

 $C_e$ 为吸附平衡后溶液质量浓度,mg·L<sup>-1</sup>;K<sub>L</sub>为Langmuir模型参数,L·mg<sup>-1</sup>;K<sub>F</sub>为 Freundlich 模型参数;n为 表征吸附强度的模型参数。

1.6.4 吸附热力学

根据以下方程计算得到吸附过程的热力学平衡 参数(K)、吉布斯自由能变( $\Delta G$ )、标准焓变( $\Delta H$ )与标 准熵变( $\Delta S$ ):

$$K = \frac{q_e}{C} \tag{7}$$

$$\Delta G = -RT \ln K \tag{8}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{9}$$

式中:q<sub>e</sub>为平衡时刻的吸附量,mg·g<sup>-1</sup>;C<sub>e</sub>为吸附平衡 后溶液质量浓度,mg·L<sup>-1</sup>;K为分配系数,mL·g<sup>-1</sup>;T为 吸附反应时的绝对温度,K;R为理想气体常数,8.314  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 

## 2 结果与讨论

## 2.1 香蕉皮生物炭改性前后的表征

2.1.1 扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)分析

图 1 为 BC 和 Ti-Si-BC 的 SEM 图。由图 1a 和图 1b可知,BC表面凹凸不平,存在较多完整、光滑的大 片状结构,维持着比较自然简单的结构;由图1c和图 1d可知,经过改性后的Ti-Si-BC表面有一层细小的 颗粒,其为改性后附着在生物炭表面的SiO2和TiO2颗 粒,这使得Ti-Si-BC材料表面更加疏松、凹凸不平, 从而增加了吸附位点。

由表1中EDS分析结果可以看出,BC和Ti-Si-BC的主要成分都是C和O,这是由于生物炭热解后形 成了大量的含氧官能团和芳香性碳<sup>116]</sup>。O/C由0.367



图 1 BC(a,b)和Ti-Si-BC(c,d)的SEM图 Figure 1 SEM images of BC(a,b) and Ti-Si-BC(c,d)

表1 BC和Ti-Si-BC材料EDS元素分析(%)

Table 1 EDS elemental analysis of BC and Ti-Si-BC

materials(%)								
名称 Name	С	0	Si	Р	Cl	Ti	Ca	Al
BC	62.592	22.954	0.532	0.759	7.998	0.011	0.474	0.143
Ti-Si-BC	51.369	18.562	11.756	10.691	0.148	9.131	0.286	0.296

降低至0.361,说明改性后材料极性下降,这有利于维 持生物炭在水中的稳定<sup>[17]</sup>。改性后的生物炭 Si、P、Ti 元素含量明显增多,说明SiO2和TiO2成功负载到生物 炭上。

2.1.2 比表面积和孔径分布(BET)

表2为BC和Ti-Si-BC比表面积和孔隙体积分析 结果。由表2可知,改性后的Ti-Si-BC与BC相比,比 表面积、总孔体积和平均孔径都明显增大,这主要是 因为磷酸能够促进生物炭中纤维素和木质素等高分 子键的断裂,反应产生的水溶性产物经洗涤去除后能 形成大量的孔隙结构[18-19],同时附着在表面的SiO2和 TiO2颗粒相互堆叠也使得孔隙更加丰富。丰富的孔 隙结构可高效增大生物炭的比表面积,从而提供更多 的吸附位点。

表2 样品的比表面积和孔隙体积

Table 2 Specific surface area and pore volume of the samples

名称 Name	总孔体积 Total pore volume/ (cm³·g <sup>-1</sup> )	比表面积 Surface area/ (m <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径 Average pore size/nm
BC	0.096	48.694	15.466
Ti-Si-BC	0.162	108.389	24.899

2.1.3 X射线衍射(XRD)和傅里叶红外光谱(FTIR) 分析

图 2a为 BC、Ti-Si-BC的 XRD 图。由图 2a可知, BC在20=28.4°处出现明显的无定形碳峰,对应层间 距为0.3140 nm<sup>[20-21]</sup>。BC在30.5°、31.8°、40.7°、50.2°、 58.8°、66.6°、73.8°处出现小的尖锐衍射峰可能源于生 物炭中含有的盐分<sup>[22]</sup>。Ti-Si-BC在20=20.9°、26.6°、 36.5°, 39.5°, 40.3°, 42.4°, 45.8°, 50.1°, 54.9°, 59.9°, 68.1°处出现了SiO<sub>2</sub>的典型衍射峰,分别对应(100)、 (101), (110), (102), (111), (200), (201), (112), (202)、(211)、(203)面,符合 PDF标准卡片(JCPDS NO.46-1045)中SiO2的标准衍射峰;在20=25.3°、37.8° 处出现了TiO<sub>2</sub>的典型衍射峰,分别对应(101)、(004) 面,符合标准卡片(JCPDS NO.21-1272)中TiO2的标 准衍射峰。结果表明,SiO2和TiO2成功负载到香蕉皮

www.aer.org.cn

生物炭上。但是香蕉皮生物炭在2θ=28.4°处的特征 峰极大减弱并移至2θ=27.7°处,采用布拉格方程计算 改性前后生物炭的层间距,BC和Ti-Si-BC分别为 0.3140、0.3218 nm,Ti-Si-BC层间距变大可能是改性 过程中发生了插层反应<sup>[23]</sup>。

图2b为BC、Ti-Si-BC的FTIR光谱图。BC中3180 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰主要是一OH伸缩振动产生,1565 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰主要是C=O的反伸缩振动产生, 1 447 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰主要是芳香环中的 C==C 伸缩 振动产生,1371 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰可能来源于C--C的 伸缩振动,1059 cm<sup>-1</sup>处为C-O伸缩振动峰,880 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为芳香族化合物C一H的弯曲振动峰。 与BC相比,Ti-Si-BC中一OH、C=C、C-C、C-O以 及C-H等吸收峰几乎消失,这可能是由于磷酸与 生物炭发生了插层反应,P取代了香蕉皮生物炭中部 分C原子和H原子,产生了新的含O与含P官能团<sup>[24]</sup>, 如1087 cm<sup>-1</sup>处 P-O-C和 P=OOH 中的 P=O和 P-O的伸缩振动峰。除此之外,Ti-Si-BC也出现了 SiO2和TiO2的特征峰:959 cm<sup>-1</sup>处的Ti-O-Si 键的反 对称伸缩振动峰,797 cm<sup>-1</sup>处 Si-O-Si 的伸缩振动 峰,623 cm<sup>-1</sup>处的Ti-O-Ti的伸缩振动峰,451 cm<sup>-1</sup>





处硅氧四面体O—Si—O的弯曲振动峰。这些结果都 表明SiO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>成功负载到了生物炭上。

# 2.2 天然生物炭和不同改性生物炭对 QNC 吸附性能的比较

由图3可知,实验范围内,随着QNC初始浓度的 增大,BC、P-BC、Ti-BC和Ti-Si-BC对QNC的吸附率 逐渐降低,但Ti-Si-BC仍保持较高的吸附率(97%以 上)。4种生物炭对QNC吸附率大小的顺序为Ti-Si-BC>Ti-BC>P-BC>BC。在QNC初始浓度为60 mg·L<sup>-1</sup> 时,Ti-Si-BC对QNC的吸附量是原始BC的2.5倍。这 说明磷酸、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>的协同改性可以提高香蕉皮生物 炭的吸附性能,这可能与磷酸、TiO<sub>2</sub>和SiO<sub>2</sub>丰富了生物 炭的孔隙结构并提高了比表面积有关。

### 2.3 吸附影响因素分析

#### 2.3.1 Ti-Si-BC投加量对QNC吸附的影响

图 4 为 QNC 初始浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup>时,Ti-Si-BC 投加量对 QNC 去除效果的影响。由图 4 可知,随着投加量的增加,Ti-Si-BC 对 QNC 的去除率先显著增大



图 3 天然生物炭和不同改性生物炭对 QNC 的吸附效果 Figure 3 Adsorption effect of natural biochar and different

modified biochar on QNC



Figure 4 Effects of Ti-Si-BC dosage on adsorption of QNC

后趋于平衡。吸附剂用量为10g·L<sup>-1</sup>时,Ti-Si-BC对QNC的去除率达到97%,继续增加吸附剂用量对去除率的影响较小。这可能是由于过量Ti-Si-BC在溶液中积聚成堆,从而覆盖了吸附位点,导致吸附量增长缓慢<sup>[25]</sup>。或者是因为随着投加量的增加,大量的Ti-Si-BC迅速吸附QNC分子到表面,导致溶液周边的QNC浓度降低,单位吸附容量下降<sup>[26-27]</sup>。为了减小吸附剂的浪费,本实验后续吸附剂用量均选用10g·L<sup>-1</sup>。2.3.2 Ti-Si-BC对ONC的吸附动力学

为进一步研究Ti-Si-BC对QNC的吸附性能,对 吸附过程进行动力学分析。如图5a所示,Ti-Si-BC 对QNC的吸附量初期增加较快,随后增长趋势变缓, 16h后基本达到平衡。这与QNC在固液两界面的浓 度差和Ti-Si-BC表面的吸附点位有关,刚开始发生 吸附时,Ti-Si-BC的表面存在大量的吸附位点,且溶 液中QNC的浓度较高,吸附量相对较大。随着吸附 的进行,吸附位点不断减少,溶液与Ti-Si-BC表面 QNC的浓度差下降,导致吸附速率逐渐降低并最终 趋于平衡<sup>[28-29]</sup>。

利用准一级、准二级动力学模型对实验数据进行 拟合分析,拟合结果见表3。结果表明,两种动力学 模型均能较好地拟合Ti-Si-BC对QNC的吸附行为, 而准二级动力学吸附模型(*R*<sup>2</sup>=0.940)的拟合相关系 数最优,计算的理论最大吸附量更接近实际值。这表 明Ti-Si-BC对QNC的吸附包含了外部液膜扩散、表 面吸附和颗粒内部扩散等,且吸附受孔径填充、电荷 转移、电子交换等物理化学作用控制<sup>130-31</sup>。

采用颗粒内扩散模型进一步探讨QNC在Ti-Si-BC上的吸附机理和速率控制步骤。由图5b可以看出吸附过程分为3个阶段,呈现出kdi>kd2>kd3的规律。第一阶段吸附速率快,因为QNC分子通过外部扩散直接占据Ti-Si-BC表面的吸附位点。第二阶段吸附速度变慢且扩散阻力变大,这是由于Ti-Si-BC表面的吸附位点被占据,使得QNC分子只能通过粒子内



Figure 5 Adsorption kinetic models of QNC on Ti-Si-BC

部扩散占据Ti-Si-BC内部的微孔点位。第三阶段吸附速率接近0,表明吸附进入平衡阶段。内扩散曲线并未通过坐标原点,说明内扩散过程不是唯一的速率控制步骤。

2.3.3 Ti-Si-BC对QNC的吸附等温线

图 6 为不同温度下 Ti-Si-BC 对 QNC 的等温吸附 曲线。从图 6 可知,随着 QNC 初始浓度的增加,Ti-Si-BC 的平衡吸附量逐渐增大。利用 Langmuir 模型 和 Freundlich 模型对等温吸附进行拟合,拟合结果见 表 4。从表 4 中的 R<sup>2</sup> 可以看出,Langmuir 模型(R<sup>2</sup>= 0.915~0.954)和 Freundlich 模型(R<sup>2</sup>=0.970~0.982)均 能较好地表达 QNC 在 Ti-Si-BC 中的等温吸附行为,

	表3	吸附动力学拟合参数	
Table 3	Fitting	parameters of adsorption	kinetia

准一组	<b></b> 动力学	模型	准	二级动力学模型	ļ			颗粒内护	<sup>产</sup> 散模型 Intrap	article	diffusion	model		
Quasi-first-order kinetic model Quasi-second-order kinetic model			第一阶段 First stage			第二阶段 Second stage			第三阶段Third stage					
$q_{e'}$ $(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	$k_1$ / $min^{-1}$	$R^2$	$q_{ m e}/ ({ m mg} \cdot { m g}^{-1})$	$\begin{array}{c} k_{2} \\ (\mathbf{g} \boldsymbol{\cdot} \mathbf{m} \mathbf{g}^{-1} \boldsymbol{\cdot} \mathbf{m} \mathbf{i} \mathbf{n}^{-1}) \end{array}$	$R^2$	$\frac{k_{\rm dl}}{(\rm mg}\!\cdot\!{\rm g}^{-1}\!\cdot\!{\rm h}^{-0.5})}$	$C_1$	$R^2$	$\frac{k_{\rm d2}}{(\rm mg}\cdot\rm g^{-1}\cdot\rm h^{-0.5})$	$C_2$	$R^2$	$\frac{k_{\rm d3}}{(\rm mg}\cdot {\rm g}^{-1}\cdot {\rm h}^{-0.5})}$	$C_3$	$R^2$
4.34	1.79	0.859**	4.61	0.54	0.940**	3.13	0.28	0.877**	0.61	2.51	0.988**	0.04	4.66	0.469

注:\*表示相关性达显著水平(n=11,R>0.553,P<0.05),\*\*表示相关性达极显著水平(n=11,R>0.664,P<0.01)。

Note: \* indicates that the correlation reaches the significant level  $(n=11, R \ge 0.553, P < 0.05)$ , \*\* indicates that the correlation reaches the extremely significant level  $(n=11, R \ge 0.664, P < 0.01)$ .



且 Freundlich 模型拟合的相关系数更高,这说明QNC 在Ti-Si-BC中的吸附过程为非均相多层吸附,吸附 点位存在不均匀性。同时从表4还可以看出,KF随着 温度的升高而增大,表明升高温度有利于对QNC的 吸附。该吸附在不同温度下的1/n值均小于0.5,1/n 越小表明吸附越容易进行,说明Ti-Si-BC和QNC间 有较强的吸附力<sup>[32-33]</sup>。





Figure 6 Adsorption isotherm model of QNC on Ti–Si–BC  $\,$ 

	表4 吸附等温拟合参数
Table 4	Adsorption isotherm fitting parameters

温度		Langmuir		Freundlich			
Temperature /K	$q_{ m m}/ \ ( m mg \cdot g^{-1})$	$\frac{K_{\rm l}}{(\rm L \cdot mg^{-1})}$	$R^2$	$\frac{K_{\rm F}}{(\rm L\cdot mg^{-1})}$	1/n	$R^2$	
288	5.958	1.174	0.954**	2.614	0.322	0.982**	
298	5.542	8.008	0.915**	4.690	0.300	0.970**	
308	5.622	11.984	0.954**	6.073	0.392	0.976**	

注:\*表示相关性达显著水平(n=6,R≥0.707,P<0.05),\*\*表示相关性达极显著水平(n=6,R≥0.834,P<0.01)。

Note: \* indicates that the correlation reaches the significant level (n= 6, R>0.707, P<0.05), \*\* indicates that the correlation reaches the extremely significant level(n=6,R>0.834,P<0.01).

## 2.3.4 吸附热力学

吸附热力学计算结果如表 5 所示。由表 5 可知, 3 个温度条件下标准 $\Delta G$ 均为负值,且随温度的升高,  $\Delta G$ 的绝对值增大。这说明 Ti-Si-BC 对 QNC 的吸附 过程是自发进行的,且自发程度随着反应体系温度的 升高而增大。 $\Delta H$ 大于 0,表明 Ti-Si-BC 对 QNC 的吸 附反应为吸热反应,进一步说明升高温度有利于吸附 反应进行。 $\Delta S$ 大于 0,说明该吸附体系的混乱程度增 加,该吸附过程是自发进行的。

#### 2.4 吸附机理

为了进一步探究Ti-Si-BC吸附QNC前后的微观 结构变化,对其进行了FTIR、XRD分析。由图7a可

农业环境科学学报 第42卷第3期

表5 Ti-Si-BC 对QNC 的吸附热力学参数

Table 5 Adsorption thermodynamic parameters of QNC on

Ti-Si-BC						
温度 Temperature/K	$\frac{\Delta G}{(\mathrm{kJ} \cdot \mathrm{mol}^{-1})}$	$\frac{\Delta H}{(\mathrm{kJ} \cdot \mathrm{mol}^{-1})}$	$\frac{\Delta S}{(\mathbf{k} \mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1} \cdot \mathbf{K}^{-1})}$			
288	-0.284					
298	-2.551	2.211	2.438			
308	-5.159					

知,Ti-Si-BC吸附QNC后发生的主要变化有:①Ti-Si-BC中的C=O伸缩振动峰由1588 cm<sup>-1</sup>向高波转移至1595 cm<sup>-1</sup>,这是由于QNC分子中的氯原子具有强吸电子作用,使Ti-Si-BC中的水合C=O伸缩振动频率向高波数移动,表明Ti-Si-BC与QNC发生了静电诱导效应。②Ti-Si-BC中P=O和P-O的伸缩振动峰由1087 cm<sup>-1</sup>向低波移至1085 cm<sup>-1</sup>,说明Ti-Si-BC与QNC之间可能发生了氢键作用或是络合作用。 ③Ti-Si-BC中O-Si-O的弯曲振动峰由451 cm<sup>-1</sup>向高波移至456 cm<sup>-1</sup>,这说明Ti-Si-BC与QNC之间可能发生了电荷转移或是络合作用。

图 7b是Ti-Si-BC吸附QNC前后的XRD 图,由图 7b可知,Ti-Si-BC吸附QNC后并没有出现新的衍射



Figure 7 FTIR(a) and XRD(b) patterns of Ti–Si–BC before and after adsorption

峰,这说明Ti-Si-BC吸附QNC后在结构上并没有发 生变化。应用布拉格方程计算Ti-Si-BC吸附QNC前 后的层间距,Ti-Si-BC在吸附QNC前后的层间距均 为0.3218 nm,这说明QNC在Ti-Si-BC中并没有进入 Ti-Si-BC内层形成配合物,而只是与Ti-Si-BC发生氢 键或电荷转移等吸附作用。

根据吸附动力学、吸附等温线、XRD和FTIR等结 果的分析,提出了Ti-Si-BC对QNC的吸附机理如图8 所示。吸附机理主要包括:①Ti-Si-BC表面具有较 大的比表面积和较发达的孔隙结构,可以对QNC进 行表面吸附和内部孔隙填充扩散吸附,此过程为孔隙 填充。②QNC分子中的Cl与Ti-Si-BC中的C=O发 生吸电子效应产生吸附,Ti-Si-BC香蕉皮生物炭中 的O—Si—O与QNC分子中的N发生电荷转移产生吸 附,此过程为静电吸附。③Ti-Si-BC分子中的P=O 与QNC中芳香环上的C—H形成氢键等作用产生吸 附,此过程为氢键作用。



图 8 Ti-Si-BC吸附QNC的机理 Figure 8 Mechanism of adsorption of QNC on Ti-Si-BC

## 3 结论

(1)TiO<sub>2</sub>和SiO<sub>2</sub>可成功负载到生物炭上,改性后的生物炭Ti-Si-BC孔隙结构更加丰富,比表面积增大,吸附位点增加,且拥有更丰富的官能团种类。

(2)在二氯喹啉酸(QNC)初始浓度为60 mg·L<sup>-1</sup> 时,Ti-Si-BC对QNC的吸附量是原始生物炭的2.5 倍。磷酸、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>的协同改性显著提高了生物炭 的吸附性能。当QNC初始浓度为50 mg·L<sup>-1</sup>时,TiSi-BC对QNC吸附的最佳投加浓度为10g·L<sup>-1</sup>。

(3)Ti-Si-BC对QNC的吸附动力学更符合准二级动力学,表明吸附过程包含了快速的表面物理吸附和慢速的内部化学扩散。Freundlich模型能更好地描述吸附过程,说明该吸附为非均相多层吸附。Ti-Si-BC对QNC的吸附热力学结果表明吸附过程为吸热的自发反应,自发程度随着反应体系温度的升高而增大。

(4)吸附过程中QNC没有进入Ti-Si-BC内层形 成配合物,Ti-Si-BC对QNC的吸附机理主要包括孔 隙填充、静电吸附和氢键作用等。

#### 参考文献:

- CD A, SX A, YI A, et al. Attapulgite-supported nano-Fe0/peroxymonsulfate for quinclorac removal: Performance, mechanism and degradation pathway[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360:104–114.
- [2] YANG X, HAN H, CAO J, et al. Explore quinclorac resistance mechanisms in *Echinochloa crus*-pavonisfrom China[J]. *Pest Management Science*, 2020, 77(1) 194–201.
- [3] ARAVINNA P, PRIYANTHA N, PITAWALA A, et al. Use pattern of pesticides and their predicted mobility into shallow groundwater and surface water bodies of paddy lands in Mahaweli River basin in Sri Lanka[J]. Journal of Environmental Science & Health Part B, 2018, 52(1): 37-47.
- [4] LI L C, YIN Y, ZHENG G M, et al. Determination of multiclass herbicides in sediments and aquatic products using QuECHERS combined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS) and its application to risk assessment of rice-fish co-culture system in China[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 170:106628.
- [5] HOU J, LI X, LI J, et al. Enhanced adsorption of o-phenylphenol on zeolites: A combing pore filling and hydrophobic effects[J]. *Microporous* and Mesoporous Materials, 2019, 294:109860.
- [6] BENIS K Z, SOLTAN J, MCPHEDRAN K N. Electrochemically modified adsorbents for treatment of aqueous arsenic: Pore diffusion in modified biomass vs. biochar[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423: 130061.
- [7] CHENG N, WANG B, WU P, et al. Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review[J]. Environmental Pollution, 2021, 273:116448.
- [8] AKHIL D, LAKSHMI D, KARTIK A, et al. Production, characterization, activation and environmental applications of engineered biochar: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19 (3) : 2261– 2297.
- [9] AHMED M B, ZHOU J L, NGO H H, et al. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 214:836– 851.
- [10] TAN X F, LIU Y G, GU Y L, et al. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review[J]. Bioresource Tech-

www.aer.org.cn

#### 农业环境科学学报 第42卷第3期

nology, 2016, 212:318-333.

- [11] WANG Y Y, LU H, LIU Y, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by SiO<sub>2</sub>-biochar nanocomposites prepared by pyrolysis of vermiculite treated algal biomass[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(87):83534– 83546.
- [12] LI K, YU L, CAI J, et al. C@TiO<sub>2</sub> core-shell adsorbents for efficient rhodamine B adsorption from aqueous solution[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 320:111110.
- [13]王全永, 欧燕芳. 我国香蕉产业标准化现状和对策[J]. 中国标准化, 2021(3):147-152. WANG Q Y, OU Y F. Present situation and countermeasures of banana industry standardization in China[J]. *China Standardization*, 2021(3):147-152.
- [14] AMIN M T, ALAZBA A A, SHAFIQ M. Comparative study for adsorption of methylene blue dye on biochar derived from orange peel and banana biomass in aqueous solutions[J]. *Environmental Monitoring* and Assessment, 2019, 191(12):735.
- [15] HU Z T, DING Y, SHAO Y, et al. Banana peel biochar with nanoflake-assembled structure for cross contamination treatment in water: Interaction behaviors between lead and tetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420(1):129807.
- [16] XI J, LI H, XI J, et al. Effect of returning biochar from different pyrolysis temperatures and atmospheres on the growth of leaf-used lettuce
  [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27 (28): 35802-35813.
- [17] CHEN C G, QIU M Q. High efficiency removal of Pb( II ) in aqueous solution by a biochar-supported nanoscale ferrous sulfide composite [J]. RSC Advances, 2021, 11(2):953-959.
- [18] PENG H, GAO P, CHU G, et al. Enhanced adsorption of Cu (II) and Cd (II) by phosphoric acid-modified biochars[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 229:846–853.
- [19] ZENG X Y, WANG Y, LI R X, et al. Impacts of temperatures and phosphoric-acid modification to the physicochemical properties of biochar for excellent sulfadiazine adsorption[J]. *Biochar*, 2022, 4(1): 14.
- [20] RONG X, XIE M, KONG L, et al. The magnetic biochar derived from banana peels as a persulfate activator for organic contaminants degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372:294–303.
- [21] OLADIPO A A, AHAKA E O, GAZI M. High adsorptive potential of calcined magnetic biochar derived from banana peels for Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> ions removal in single and ternary systems[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(31):31887-31899.
- [22] 郑庆福, 王志民, 陈保国, 等. 制备生物炭的结构特征及炭化机理的 XRD 光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(10): 3355-

3359. ZHENG Q F, WANG Z M, CHEN B G, et al. Analysis of XRD spectral structure and carbonization of the biochar preparation [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(10):3355–3359.

- [23] 丁春霞,何紫君,郑琛,等.HDTMAB改性蒙脱石对二氯喹啉酸的 吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(9):1755-1761. DING C X, HE Z J, ZHENG C, et al. Quinclorac adsorption on HDTMABmodified montmorillonite[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(9):1755-1761.
- [24] JIA X, ZHANG Y, HE Z, et al. Mesopore-rich badam-shell biochar for efficient adsorption of Cu(VI) from aqueous solution[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4):105634.
- [25] FUKUSHIME K. Turbulent pattern formation and diffusion in the early-time dynamics in the relativistic heavy-ion collision[J]. *Physical Review C*, 2013, 89(2):167-176.
- [26] HU G, ZHANG W, CHEN Y, et al. Removal of boron from water by GO/ZIF-67 hybrid material adsorption[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(22):28396-28407.
- [27] XU H X, WANG P H, QIN Q Z, et al. Effect of surface modification on quinoline adsorption onto coking coal[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2019, 159:282-289.
- [28] LIU Q L, ZHANG S, ZHANG R, et al. Study on the adsorption of patulin in pear juice by attapulgite[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(9):2575-2580.
- [29] REZAEI H, HAGHSHENASFARD M, MOHEB A. Optimization of dye adsorption using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles encapsulated with alginate beads by Taguchi method[J]. Adsorption Science & Technology, 2017, 35(1):55-71.
- [30] ABDELHAMEED R M, TAHA M, ABDEL-GAWAD H, et al. Zeolitic imidazolate frameworks: Experimental and molecular simulation studies for efficient capture of pesticides from wastewater[J]. *Journal* of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(6):103499.
- [31] ZHAO J, HUANG P, WANG X, et al. Efficient adsorption removal of organic nitrogen pesticides: Insight into a new hollow NiO/Co@C magnetic nanocomposites derived from metal-organic framework[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 287:120608.
- [32] FM A, AHJ B, HY C, et al. Adsorption behavior of Sb ( III ) in single and binary Sb ( III ) - Fe ( II ) systems on cationic ion exchange resin: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic aspects[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(1):236-248.
- [33] KIM Y S, KIM J H. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of paclitaxel onto Sylopute[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2019, 130:104–113.

(责任编辑:朱晓昱)