



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202201055 中图分类号 X703.1 文献标识码 A

姜晶, 黄晓月, 白金龙, 等. 高锰酸钾改性生物炭对水中噻虫胺吸附性能及机理[J]. 环境工程学报, 2022, 16(4): 1175-1185. [JIANG Jing, HUANG Xiaoyue, BAI Jinlong, et al. Adsorption of clothianidin by potassium permanganate modified biochar in aqueous solution[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(4): 1175-1185.]

高锰酸钾改性生物炭对水中噻虫胺吸附性能及机理

姜晶, 黄晓月, 白金龙, 何岸飞, 丁静, 盛光遥[✉]

苏州科技大学环境科学与工程学院, 城市生活污水资源化利用技术国家地方联合工程实验室, 苏州 215009

摘要 以 700 °C 热解制备的杉木生物炭(BC)为原料, 采用高锰酸钾高温氧化法制备了改性生物炭(MnO_x-BC), 考察了其对广泛使用的新烟碱类杀虫剂噻虫胺的强化去除及作用机理。结果表明, 高锰酸钾改性生物炭对噻虫胺的去除能力较原始生物炭有所提高, Langmuir 模型拟合得到 MnO_x-BC 对噻虫胺的最大吸附容量达到 37 mg·g⁻¹。MnO_x-BC 对噻虫胺的吸附动力学符合准二级动力学方程, 颗粒内扩散模型拟合显示吸附过程分为 3 个阶段。MnO_x-BC 对噻虫胺的吸附过程属于单分子层吸附, 不同 pH 条件下 MnO_x-BC 比 BC 具有更好的吸附稳定性, 共存离子 Ca²⁺对 MnO_x-BC 吸附抑制作用大于 Na⁺。MnO_x-BC 对噻虫胺的吸附机理主要包括孔隙填充、 π - π 电子供体-受体相互作用、氢键作用和静电作用。

关键词 生物炭; 高锰酸钾; 改性; 噻虫胺; 吸附

噻虫胺(Clothianidin, CLO)是第 2 代新烟碱类杀虫剂, 与吡虫啉、噻虫嗪并列为 3 大最广谱的新烟碱类农药, 其占新烟碱类农药使用量的 14.3%, 具有广谱、触杀、胃杀和内吸性等特点, 可用于控制半翅目、鞘翅目和某些鳞翅目等害虫^[1-3]。从 20 世纪 90 年代进入市场以来, 新烟碱类杀虫剂的生产量、销售量和使用量持续增长, 并在环境水体中被广泛检出且具有较高存在水平^[4]。2016 年珠江流域的 3 条主干河流水质检测结果发现噻虫嗪、噻虫胺和啉虫脒等 3 种新烟碱类杀虫剂检出率为 100%^[5]。2019 年我国地下水中检出噻虫胺的最大质量浓度达到 0.137 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[6]。残留的新烟碱类杀虫剂会对环境生物产生毒害作用, 研究表明当花粉中噻虫胺等新烟碱类杀虫剂达到亚致死剂量时会对蜜蜂等授粉类昆虫生存造成多方面困难, 包括掌握花卉特性、导航以及觅食等^[7]。因此, 如何有效去除环境中残留的新烟碱类杀虫剂成为环境污染与修复领域亟待解决的问题之一。

生物炭是生物质(包括农业残留物、富含生物质的动植物、粪肥、污泥等)在厌氧或缺氧的条件下热解和碳化后产生的高度芳香化物质, 具有比表面积大、孔隙发达及含氧官能团丰富等优点^[8-9]。生物炭能够通过 π - π 电子供体-受体相互作用、静电吸附作用、氢键作用、疏水分配和孔隙填充效应等方式吸附去除包括抗生素^[10-11]、农药^[12-13]、苯系物^[14-15]等污染物。目前, 越来越多的研究开始通过物理、化学和生物等方法对生物炭进行改性, 以进一步提高其对污染物的去除能力^[16-20]。

收稿日期: 2022-01-10; 录用日期: 2022-03-14

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(42007131); 江苏省高等学校自然科学研究面上项目(20KJB610004); 苏州科技大学城市生活污水资源化利用国家地方联合工程实验室开放课题(KF202102); 江苏省双创团队((2018)2017)

第一作者: 姜晶(1986—), 男, 博士, 讲师, jiangjing@usts.edu.cn; [✉]通信作者: 盛光遥(1962—), 男, 博士, 教授, dansheng@usts.edu.cn

化学改性是目前最常用的改性方法,通常包括酸碱改性法、氧化还原改性法和高分子材料改性法^[21]。高锰酸钾具有强氧化性,且能够分解生成价态丰富的锰氧化物,能够对生物炭起到良好的改性效果。一方面能够通过氧化作用对生物炭的比表面积、孔隙结构、官能团等理化性质产生影响,另一方面其分解生成的锰氧化物具有较高的比表面积、较强的吸附和氧化能力以及在酸性和中性条件下稳定存在的优点,负载在生物炭上可提高污染物去除效率^[22-23]。杉木是一种栽培广、生长快的树种,具有良好的生态和经济价值,本研究以杉木原木为原料,在700℃条件下烧制得到杉木生物炭,通过高锰酸钾在高温条件下改性生物炭,考察了改性后生物炭对水中噻虫胺的吸附性能及机理,为新烟碱类杀虫剂环境污染修复提供参考。

1 材料和方法

1.1 实验试剂

噻虫胺($C_6H_8ClN_5O_2S$,纯度大于97.8%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,解离常数 $pK_a=11.1$,土壤半衰期24.3~26.4 d^[24]。 $NaNO_3$ 为分析纯,购自无锡市晶科化工有限公司, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 为分析纯,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, HNO_3 为分析纯,购自无锡市展望化工试剂有限公司, $NaOH$ 为分析纯,购自上海泰坦科技股份有限公司, $KMnO_4$ 为分析纯,购自无锡市展望化工试剂有限公司,实验用水均为超纯水,电导率为18.2 $M\Omega \cdot cm$ 。

1.2 实验仪器

高效液相色谱仪(e2695,美国Waters),用于CLO浓度定量分析;X射线衍射仪(XRD-6100,日本岛津),用于改性后生物炭表面锰氧化物晶型分析;扫描电子显微镜(SU8100,日本Hitachi),用于观察生物炭的表面形貌;傅里叶红外光谱仪(Cary660,美国Agilent),用于分析样品表面官能团;全自动比表面和孔隙度测定仪(Mini II,日本Belsorp),用于测定生物炭的比表面积及孔隙结构;X射线光电子能谱仪(K-Alpha+,美国Thermo)用于分析 MnO_x -BC中Mn价态;X射线衍射(X'Pert PRO MPD,荷兰PANalytical B.V.),用于分析 MnO_x -BC中 MnO_x 晶型。

1.3 生物炭制备

1)杉木生物炭制备。将杉木切割成方形薄片(长×宽×高为3 cm×2 cm×0.5 cm),每个小块用锡箔纸包裹,放入150 mL石英坩埚内,置于马弗炉中,于700℃条件下高温热解6 h,炉内自然冷却后取出,研磨,过100目筛,封装备用。此生物炭标记为BC。

2)改性生物炭制备。采用LI等^[25]的方法,在50 mL的刚玉坩埚中分别加入5 g BC,0.5 g高锰酸钾和40 mL超纯水,用玻璃棒搅拌均匀后,置于超声波清洗仪中超声2 h,80℃下烘干,将烘干的样品置于马弗炉中以20℃·min⁻¹的升温速率加热到700℃,保持0.5 h后冷却至室温,取出样品,经反复真空抽滤后,真空冷冻干燥60 h,研磨过100目筛,装入自封袋中备用,将上述样品分别标记为 MnO_x -BC。

1.4 生物炭零电荷点测定

生物炭的零电荷点(pH_{pzc})采用WU等^[26]的方法测定。具体方法为:实验在250 mL的具塞锥形瓶中进行,反应总体积为100 mL,首先,向具塞锥形瓶中加入1 mol·L⁻¹的 $NaNO_3$ 溶液1 mL用于控制离子强度,然后,通过1、0.1和0.01 mol·L⁻¹的 $NaOH$ 和 HCl ,依次将溶液的pH调节为3~11,加入30 mg生物炭,向具塞锥形瓶中通入0.8 L·min⁻¹的 N_2 ,最后,将配好的溶液置于组合式恒温摇床中,摇床转速为200 r·min⁻¹,经48 h后测定最终pH, ΔpH 为最终pH与初始pH的差值,以初始pH与 ΔpH 作图, $\Delta pH=0$ 时,即为生物炭的 pH_{pzc} 。

1.5 吸附实验

实验在250 mL的具塞锥形瓶中进行,反应总体积为100 mL,噻虫胺母液质量浓度为100 mg·L⁻¹,

使用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 溶液调节溶液 pH, 使用 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 溶液调节离子强度。吸附反应在组合式恒温摇床中进行, 摇床转速为 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用 5 mL 的针筒注射器取样, 经 $0.45 \mu\text{m}$ 的混合纤维素滤膜过滤后, 使用高效液相色谱检测溶液中剩余污染物浓度。

在进行吸附动力学实验时, 溶液初始 pH 为 5.0, 温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 噻虫胺质量浓度初值为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 生物炭添加量为 $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 取样时间分别为 0.25、0.5、1、2、4、6、8、12、24 h。测定各时间点时溶液中剩余污染物浓度, 用准一级动力学模型和准二级动力学模型对实验数据进行拟合, 取 3 个平行组的实验结果平均值。

在进行等温吸附实验时, 噻虫胺的质量浓度设为 3.0、5.0、8.0、10、15、18、20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 生物炭添加浓度为 $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 温度分别为 15、25 和 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 。吸附 24 h 后取样, 测定溶液中噻虫胺浓度, 用 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合实验数据。

在考察初始 pH 和离子强度对吸附的影响时, 本实验使用 1、0.1 和 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 分别将噻虫胺溶液初始 pH 调节为 3.0、5.0、7.0、9.0、11.0, 以考察初始 pH 对吸附效果的影响。用 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 调节溶液中金属离子质量浓度分别为 0、0.01、0.1 和 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 以考察离子强度对吸附效果的影响, 其余条件与吸附动力学实验一致。

1.6 分析方法

噻虫胺采用高效液相色谱检测, 吸收波长为 265 nm, 色谱柱为 XBridge@C18(250 mm \times 4.6 mm, $5 \mu\text{m}$), 柱温为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 流动相甲醇与水的体积比为 45:55。生物炭对噻虫胺的去除率 (R) 和吸附量 (q_e) 分别根据式 (1) 和式 (2) 计算; 采用准一级动力学方程 (式 (3))、准二级动力学方程 (式 (4)) 和内部扩散方程 (式 (5)) 对吸附动力学过程进行拟合; 采用 Langmuir (式 (6)) 和 Freundlich (式 (7)) 吸附模型对吸附过程进行拟合。

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

式中: R 为生物炭对噻虫胺的去除率; q_e 为生物炭平衡吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_0 和 C_e 分别为噻虫胺的初始质量浓度和平衡质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为反应溶液体积, L; m 为生物炭添加量, g。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (4)$$

$$q_t = k_3 t^{0.5} + C \quad (5)$$

式中: q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和吸附平衡时噻虫胺吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 为准一级吸附动力学速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级吸附动力学速率常数, $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$; k_3 为颗粒内扩散速率常数, $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$ 。

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

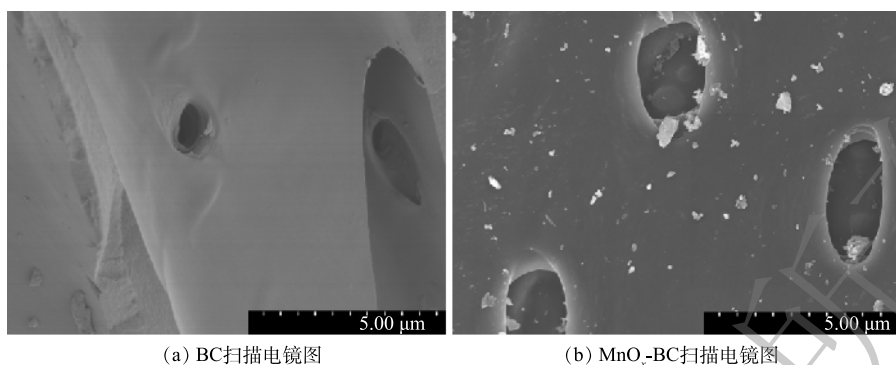
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

式中: q_e 和 q_m 分别为平衡吸附量和理论最大吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; C_e 为吸附平衡质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K_F 和 K_L 分别是 Langmuir 和 Freundlich 方程的相关系数, $1/n$ 为 Freundlich 的经验系数。

2 结果与讨论

2.1 生物炭理化性质表征分析

图 1 为 BC 和 MnO_x -BC 的扫描电镜图。可见, BC 和 MnO_x -BC 表面形貌并无明显差异, 生物炭



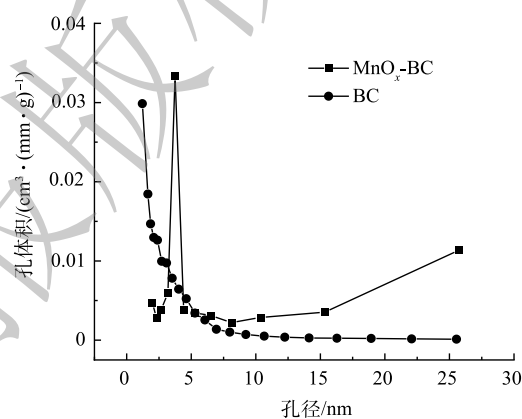
(a) BC扫描电镜图

(b) MnO_x-BC扫描电镜图图1 BC和MnO_x-BC的扫描电镜图Fig. 1 SEM images of BC and MnO_x-BC

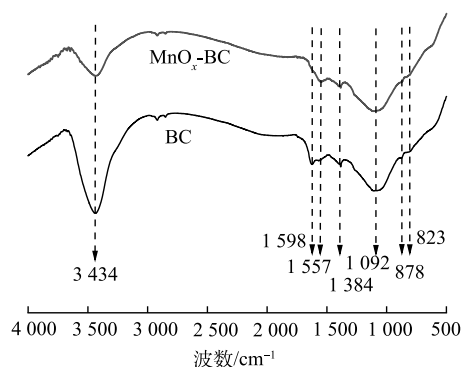
表面均有一些圆孔结构。这可能是因杉木组分中的纤维素等在缺氧条件下分解为有机气体在高温条件下挥发溢出所致^[27]。MnO_x-BC表面出现了许多颗粒物，尤其在圆孔结构内颗粒更多，可能是高锰酸钾改性后生物炭表面生成的含锰化合物。通过抗坏血酸溶解和微波消解处理高锰酸钾改性生物炭，测得改性后生物炭中Mn的质量分数达到4.09%。

对改性前后生物炭的比表面积和孔隙结构进行表征分析，结果见图2和表1。经过高锰酸钾改性后生物炭比表面积、孔体积和平均孔径均得到一定程度的提升，比表面积和孔体积分别较原始生物炭提高了12.08%和12.33%。改性生物炭比表面积提高可能是因为高锰酸钾活化了杉木生物炭的表面以及负载于生物炭表面的MnO_x本身具有一定的比表面积所致^[28]。改性后生物炭的零电荷点有所升高，表明改性后生物炭表面可带有更多的负电荷，这种变化则更有利于其对噻虫胺的吸附。

图3为BC和MnO_x-BC的傅里叶红外光谱图。可以看出，BC和MnO_x-BC具有许多相似的特征峰。3434 cm⁻¹处的宽峰是酚羟基(—OH)的伸缩振动峰，1598 cm⁻¹处的吸收峰是芳香环中的C=O伸缩振动峰，1384和1092 cm⁻¹处的吸收峰可以归因于羧基(—OH)的弯曲模式和C—O拉伸振动，878 cm⁻¹和823 cm⁻¹附近的吸收峰主要是由于C—H伸缩振动引起的^[29-32]。BC和MnO_x-BC差异较大的是改性后生物炭在1520 cm⁻¹处出现了不饱和C=C伸缩振动特征峰。此外，在500~800 cm⁻¹内没有

图2 BC和MnO_x-BC的BJH孔径分布Fig. 2 BJH pore size distribution of BC and MnO_x-BC表1 BC和MnO_x-BC的结构特征Table 1 Structural characteristics of BC and MnO_x-BC

吸附剂	比表面积/(cm ² ·g ⁻¹)	孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm	零电荷点
BC	440.27	0.227	2.06	6.82
MnO _x -BC	493.45	0.255	2.58	7.22

图3 BC和MnO_x-BC傅里叶红外光谱Fig. 3 FT-IR spectra of BC and MnO_x-BC

发现明显的 Mn—O 振动峰, 这可能与负载量相关。

采用 X-射线光电子能谱 (XPS) 对 MnO_x -BC 表面的 Mn 元素进行价态分析, 采用 X 射线衍射 (XRD) 对 MnO_x -BC 的晶体结构进行分析。由图 4(a) 可知, MnO_x -BC 主要含有的元素为 C、O 和 Mn。分别对 Mn 和 O 的谱图进行分峰拟合, 结果表明, 对 MnO_x -BC 的 Mn2p 能谱图拟合出现了 2 个峰, 其中结合能在 653.35 eV 和 641.60 eV 处的谱峰属于 $\text{Mn}2p_{1/2}$ 和 $\text{Mn}2p_{3/2}$, $\text{Mn}2p_{1/2}$ 与 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 之间的间距为 11.75 eV, 表明在 MnO_x 中有 Mn^{4+} 的存在^[33]。O1s 能谱图中在 530.10、531.40 和 533.14 eV 处出现了 3 个特征峰, 表明 MnO_x -BC 存在着 MnO_2 、金属锰氧化物 (Mn-O) 以及羟基 (-OH)^[34]。由图 4(d) 可见, 整体上 X 射线衍射图谱衍射峰不尖锐, 表面改性后生成的锰氧化物的结晶度差, 属于无定型锰氧化物。 MnO_x -BC 在 34.9°、40.5° 和 58.7° 处出现衍射峰, 与 γ - MnO_2 的衍射峰位置最为接近^[35]。

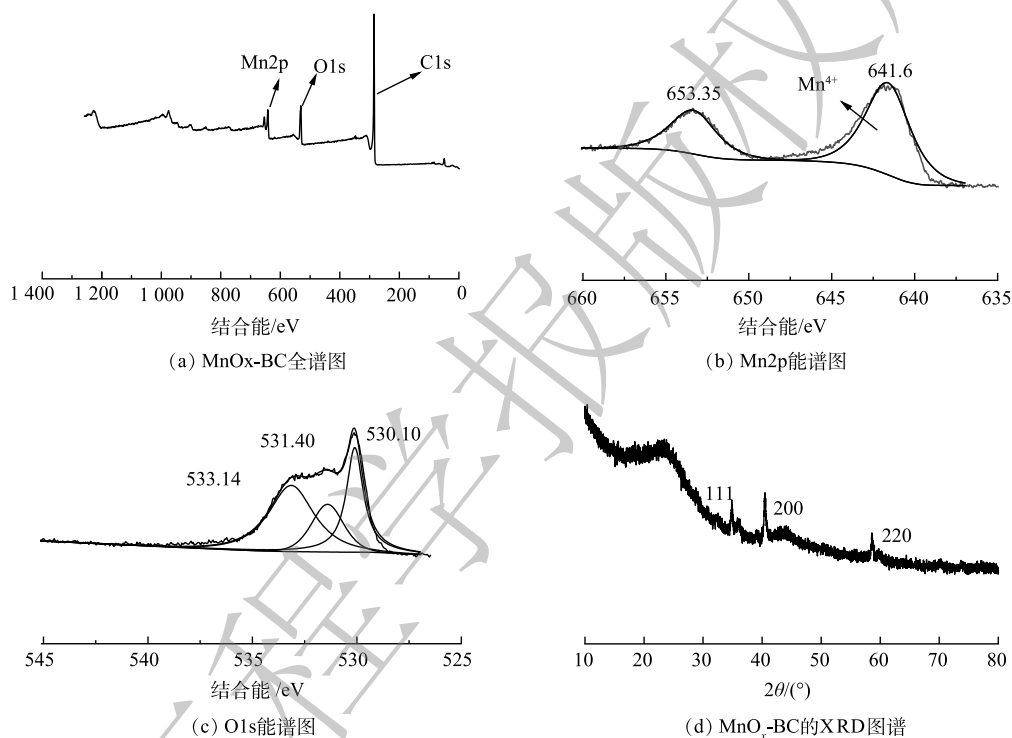


图 4 MnO_x -BC 的 XPS 图谱和 XRD 图谱

Fig. 4 XPS and XRD patterns of MnO_x -BC

2.2 吸附动力学

BC 和 MnO_x -BC 对噻虫胺的吸附动力学如图 5 所示。由图 5 可见, BC 和 MnO_x -BC 对溶液中的噻虫胺呈现出相近的吸附动力学过程。BC 和 MnO_x -BC 对噻虫胺的吸附量在短时间 (30 min) 随着时间的推移而迅速增大, 之后伴随吸附增速减缓过程, 8 h 后, 吸附量趋于稳定。此现象与生物炭表面的活性位点有限性有关, 吸附初始阶段, 生物炭表面的活性位点充分, 目标污染物能够迅速占据活性位点而呈现出吸附量的急速上升。随着吸附的继续进行, 可供吸附的活性位点逐渐减少, 吸附速率开始

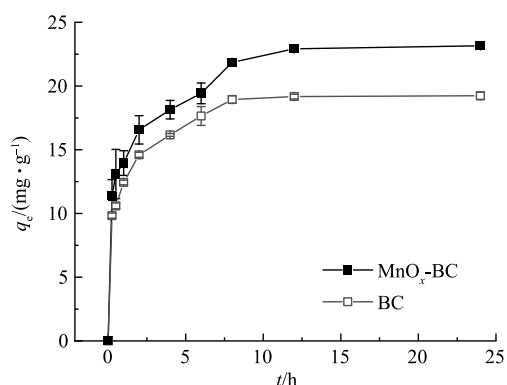


图 5 吸附时间对 BC 和 MnO_x -BC 吸附噻虫胺的影响

Fig. 5 The effect of adsorption time on the adsorption of CLO by BC and MnO_x -BC

下降,最终,吸附趋于平衡。此现象与已有研究结果相类似^[36]。

为了更好的评价2种生物炭的吸附特性及其速率控制步骤和机理,采用准一级和准二级动力学方程对BC和MnO_x-BC吸附噻虫胺的动力学过程进行拟合,结果见表2。BC和MnO_x-BC对噻虫胺的准二级动力学拟合R²(0.944和0.964),高于准一级动力学拟合的R²(0.877和0.900),且准二级动力学拟合的平衡吸附量较准一级更加接近于实验值。这说明MnO_x-BC和BC对CLO的吸附过程受到2种以上因素共同影响^[37]。

颗粒内扩散模型反映了吸附过程中的实际控速步骤和吸附机理^[38]。由于实验条件及吸附材料和目标污染物的理化性质不同,吸附过程通常可分为阶段2和阶段3^[39-40]。阶段2吸附机理为污染物通过液膜扩散到吸附剂表面和污染物在吸附剂表面发生吸附的2个过程。阶段3吸附机理为污染物跨水膜扩散到吸附剂表面、污染物在吸附剂孔隙内扩散和吸附趋平衡的3个过程。本研究中颗粒内扩散拟合结果见图6和表3。如图6所示,BC和MnO_x-BC对噻虫胺的吸附过程存在明显的3个阶段,分别为污染物跨水膜扩散到吸附剂表面,污染物在吸附剂孔隙内扩散和吸附趋平衡3个过程。对比表3中的k值,每种生物炭吸附拟合斜率大小均为k₁>k₂>k₃,说明污染物向吸附剂的扩散是速率逐渐减小直至达到吸附平衡的过程。BC和MnO_x-BC阶段3的模型拟合程度均较低,此外,各阶段的拟合曲线均未经过原点,说明颗粒内扩散不是唯一的速率控制步骤。这与前述准二级动力学拟合结果一致,其他研究中有类似结果^[41]。本研究结果表明,BC和MnO_x-BC对噻虫胺的吸附过程可能存在着表面吸附和孔隙填充作用。

表2 BC和MnO_x-BC吸附噻虫胺动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of CLO adsorption by BC and MnO_x-BC

吸附剂	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
	q ₁ / (mg·g ⁻¹)	k ₁ /h ⁻¹	R ²	q ₂ / (mg·g ⁻¹)	k ₂ / (g·(mg·min) ⁻¹)	R ²
BC	17.56	1.87	0.900	18.81	0.15	0.964
MnO _x -BC	19.48	2.23	0.877	21.13	0.15	0.944

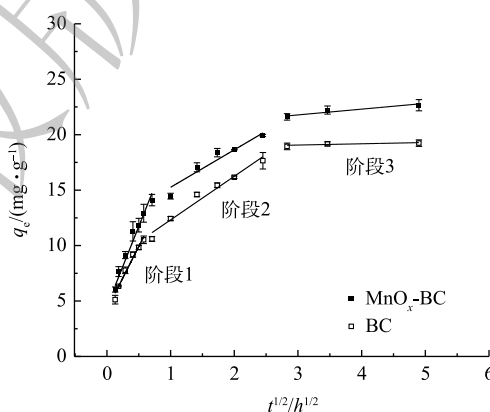


图6 BC和MnO_x-BC吸附噻虫胺的颗粒内扩散方程拟合

Fig. 6 Intraparticle diffusion model fitting of CLO adsorption on BC and MnO_x-BC

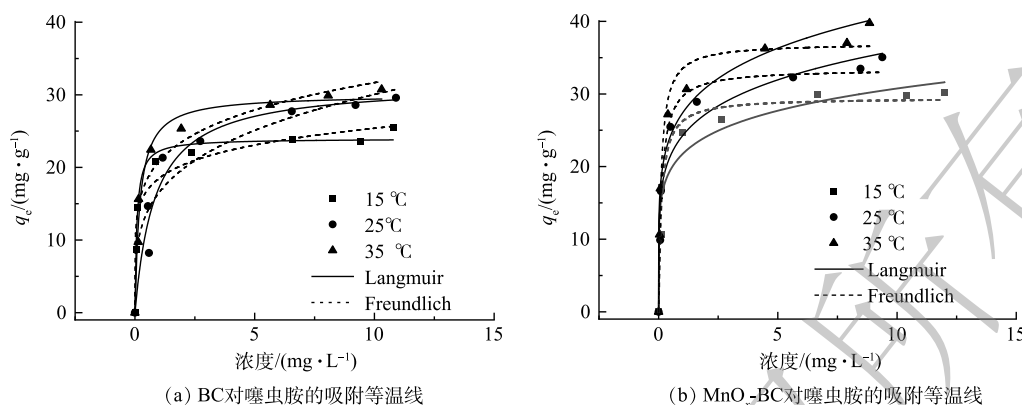
表3 BC和MnO_x-BC吸附噻虫胺的颗粒内扩散方程拟合参数

Table 3 Fitting parameters of the intraparticle diffusion equation for CLO adsorption by BC and MnO_x-BC

吸附剂	阶段1			阶段2			阶段3		
	k ₁	C ₁	R ²	k ₂	C ₂	R ²	k ₃	C ₃	R ²
BC	11.32	4.26	0.990	3.99	0.972	0.972	0.11	18.72	0.595
MnO _x -BC	14.41	4.52	0.974	3.38	11.88	0.957	0.52	20.22	0.891

2.3 吸附等温线分析

为了进一步了解BC和MnO_x-BC对噻虫胺吸附容量和吸附机理,分别采用Langmuir和Freundlich吸附模型对数据进行拟合,结果见图7和表4。总体上,随着噻虫胺初始质量浓度的增加,BC和MnO_x-BC的吸附量均呈现出先增加后稳定的现象。此外,随着温度的上升,BC和MnO_x-BC的吸附量也同样有所增加,说明该吸附过程为吸热过程。Langmuir模型拟合的相关系数明显高于Freundlich,说明2种生物炭对噻虫胺的吸附属于单分子层吸附,温度对杀虫剂在BC和MnO_x-BC

图 7 BC 和 MnO_x -BC 对噻虫胺的吸附等温线Fig. 7 Adsorption isotherms of BC and MnO_x -BC toward CLO表 4 BC 和 MnO_x -BC 吸附噻虫胺的吸附等温线拟合参数Table 4 Fitting parameters of adsorption isotherms for BC and MnO_x -BC toward CLO

吸附剂	温度/°C	Langmuir			Freundlich		
		$q_m/(\text{mg g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$1/n$	K_F	R^2
BC	15	23.96	2.70	0.939	0.14	18.49	0.869
	25	30.00	1.20	0.902	0.16	16.51	0.835
	35	31.56	4.88	0.949	0.18	20.10	0.900
MnO_x -BC	15	29.48	8.08	0.968	0.15	21.72	0.952
	25	33.43	7.79	0.983	0.17	24.23	0.952
	35	37.00	10.09	0.946	0.19	25.67	0.981

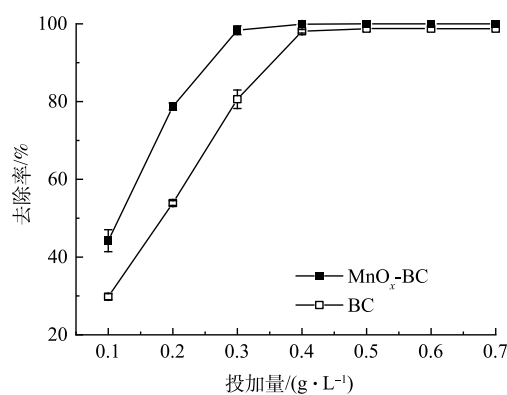
上的吸附形式没有影响。使用 Langmuir 模型拟合计算出 BC 和 MnO_x -BC 对噻虫胺的理论最大吸附容量分别为 $31.56 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $37.00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.4 吸附剂投加量对吸附的影响

由图 8 可见，随着吸附剂投加量的增加，BC 和 MnO_x -BC 对噻虫胺的去除率均呈现出先增加后趋于平缓的趋势，在相同投加量下， MnO_x -BC 比 BC 有更好污染物去除效果。当 MnO_x -BC 的投加量达到 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，噻虫胺的去除率达到 98.36%，而达到相近的噻虫胺去除率，BC 的投加量需要 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.5 初始 pH 对吸附效果的影响

溶液 pH 是影响吸附效果的重要因素之一，影响目标污染物的解离程度和生物炭的表面电荷^[42]。初始 pH 对 BC 和 MnO_x -BC 吸附噻虫胺的影响如图 9 所示。由图 9 可以看出，当 pH 为 3.0~9.0 时，2 种生物炭的吸附量未发生明显变化。这说明 2 种生物炭均能在较宽的 pH 范围内对新烟碱类杀虫剂具有良好的吸附效果。当初始 pH 为 11 时，BC 和 MnO_x -BC 对

图 8 投加量对 BC 和 MnO_x -BC 吸附噻虫胺的影响Fig. 8 Influence of dosage on CLO adsorption by BC and MnO_x -BC

噻虫胺的吸附量均有所下降。这可能是由于碱性条件钝化了生物炭表面的活性位点和减弱了质子化的BC和 MnO_x -BC噻虫胺分子间的氢键作用^[43-44]。此外,BC吸附量的下降幅度大于 MnO_x -BC,分别为15.4%和4.5%,说明改性后生物炭比原始生物炭有更好的吸附稳定性。

2.6 离子强度对吸附效果的影响

溶液离子强度对BC和 MnO_x -BC吸附噻虫胺的影响如图10所示。随着 Na^+ 和 Ca^{2+} 浓度的增加,BC和 MnO_x -BC的吸附容量均有所下降。当 Na^+ 质量浓度由0增加到 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,BC和 MnO_x -BC对噻虫胺的吸附量分别下降了8.18%和5.49%。 Ca^{2+} 质量浓度由0增加到 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,BC和 MnO_x -BC对噻虫胺的吸附量分别下降了18.11%和13.65%。由此可知, Na^+ 和 Ca^{2+} 的添加对噻虫胺的吸附均有一定的抑制作用,且 Ca^{2+} 的抑制作用大于 Na^+ ,这可能与2种离子

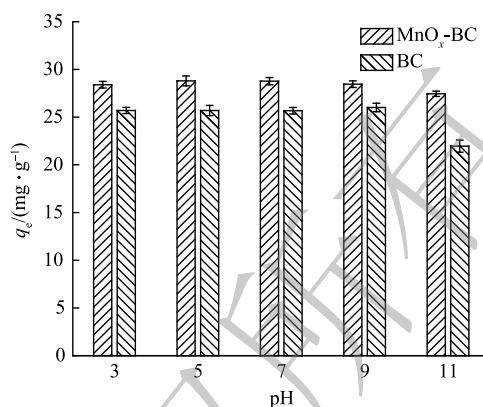
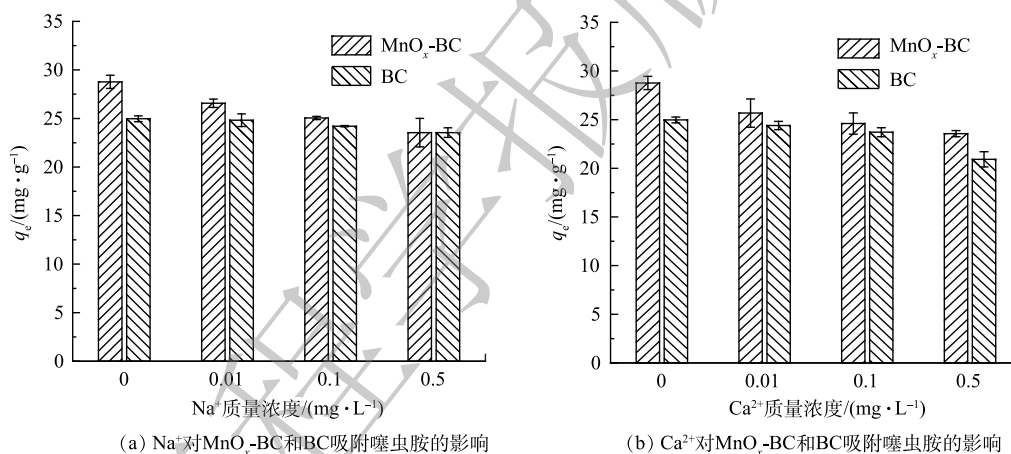


图9 初始pH对BC和 MnO_x -BC吸附噻虫胺的影响

Fig. 9 Effect of initial pH on CLO adsorption by BC and MnO_x -BC



(a) Na^+ 对 MnO_x -BC和BC吸附噻虫胺的影响

(b) Ca^{2+} 对 MnO_x -BC和BC吸附噻虫胺的影响

图10 离子强度对 MnO_x -BC和BC吸附噻虫胺的影响

Fig. 10 Effect of ionic strength on CLO adsorption by MnO_x -BC and BC

的电荷量和电负性有关。一方面,相同浓度的 Ca^{2+} 呈现的离子强度比 Na^+ 更高;另一方面, Ca^{2+} 的电负性(1.00)大于 Na^+ (0.93),具有更强的水合能力,能更有效地占据生物炭表面的活性位点^[45-46]。

2.7 吸附机理

1) 孔隙填充作用。孔隙填充作用主要由炭质材料的孔隙结构特性所决定^[47]。由图2和表1可知,BC和 MnO_x -BC孔隙结构主要为中孔结构。通过颗粒内扩散方程拟合图7中颗粒内扩散的阶段2可知,噻虫胺在 MnO_x -BC孔隙内都得到一定量的富集。ZHU等^[48]发现了比表面积和孔隙结构是影响生物炭吸附有机物的重

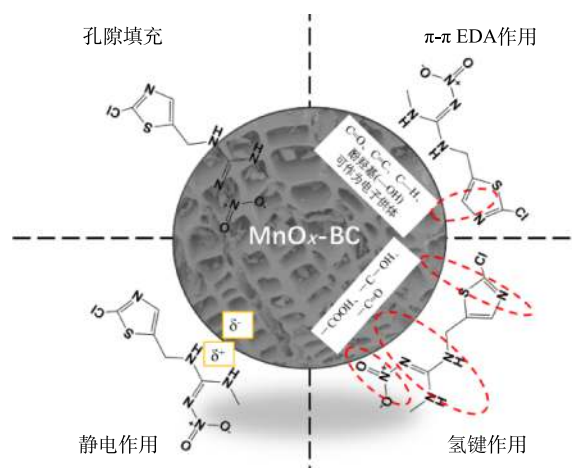


图11 噻虫胺吸附机理示意图

Fig. 11 Schematic diagram of CLO adsorption mechanism

要因素,并提出了孔填充机制。ZHAO等^[49]也报道了孔隙填充作用在花生壳生物炭吸附吡虫啉中起到重要作用。基于此,孔隙填充作用是 $\text{MnO}_x\text{-BC}$ 能够吸附噻虫胺的重要机制之一。

2) $\pi\text{-}\pi$ 电子供体-受体(EDA)相互作用。噻虫胺的分子结构中含有芳香环 π 系统,使噻虫胺的 π 电子密度较低;苯杂环中的N、S原子的强吸电子作用会使得芳香环 π 系统的 π 电子密度进一步降低,使得噻虫胺可作为很强的 π -电子受体;此外,由于噻虫胺分子中的氨基官能团可以将其孤立电子对给予芳香环,使得氨基官能团也可做为 π -电子受体^[44]。由图3可知,BC和 $\text{MnO}_x\text{-BC}$ 均具有 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 、羧基、酚羟基等官能团,其中 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 、酚羟基等芳香性官能团均可作为电子供体与噻虫胺形成 $\pi\text{-}\pi$ 电子供体-受体相互作用^[50-51]。

3) 氢键作用。通过FT-IR分析可知, $\text{MnO}_x\text{-BC}$ 表面均具有羧基($-\text{COOH}$)、酚羟基($-\text{OH}$)和羰基($\text{C}=\text{O}$)等含氧官能团,这些官能团均能与噻虫胺分子中O和N原子容易形成氢键作用,促进 $\text{MnO}_x\text{-BC}$ 对噻虫胺的吸附。

4) 静电作用。在本研究的初始pH范围内,噻虫胺以阳离子的形式存在于水溶液中。由表1可知, $\text{MnO}_x\text{-BC}$ 的 $\text{pH}_{\text{PZC}}=7.22$,当平衡 $\text{pH}<\text{pH}_{\text{PZC}}$, $\text{MnO}_x\text{-BC}$ 表面带正电,此时, $\text{MnO}_x\text{-BC}$ 与噻虫胺并非表现为静电排斥,而是以阳离子- π 相互作用发生吸附;当平衡 $\text{pH}>\text{pH}_{\text{PZC}}$ 时, $\text{MnO}_x\text{-BC}$ 表面带负电,此时, $\text{MnO}_x\text{-BC}$ 与噻虫胺之间可发生静电吸附作用。由图10可见, Na^+ 和 Ca^{2+} 对吸附过程呈现出的抑制作用也可以说明 $\text{MnO}_x\text{-BC}$ 对噻虫胺的吸附过程中存在静电吸附作用^[52]。

综上所述, $\text{MnO}_x\text{-BC}$ 对水溶液中噻虫胺的吸附机制主要包括孔隙填充、 $\pi\text{-}\pi$ 电子供体-受体相互作用、氢键作用和静电作用,如图11所示。

3 结论

1) 高锰酸钾改性杉木生物炭,在生物炭表面负载晶型结构差的锰氧化物,改性后生物炭的孔隙更加丰富、比表面积更大, pH_{PZC} 更高,吸附性能得到进一步提高,使用Langmuir模型拟合得到 $\text{MnO}_x\text{-BC}$ 对噻虫胺的理论最大吸附量达到 $37\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2) BC和 $\text{MnO}_x\text{-BC}$ 对噻虫胺的吸附动力学符合准二级动力学方程,且吸附过程存在3个阶段,依次为污染物跨水膜扩散到吸附剂表面阶段、污染物在吸附剂孔隙内扩散阶段和吸附平衡阶段。Langmuir模型能更好地拟合等温吸附数据,说明吸附过程属于单分子层吸附。 $\text{MnO}_x\text{-BC}$ 对pH和离子强度的变化表现出更好的吸附稳定性。

3) $\text{MnO}_x\text{-BC}$ 对水溶液中噻虫胺的吸附机理主要包括孔隙填充、 $\pi\text{-}\pi$ 电子供体-受体相互作用、氢键作用和静电作用。

参 考 文 献

- [1] 张敏恒,赵平,严秋旭,等.新烟碱类杀虫剂市场与环境影响[J].*农药*, 2012, 51(12): 859-862.
- [2] BASS C, DENHOLM I, WILLIAMSON M S, et al. The global status of insect resistance to neonicotinoid insecticides[J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2015, 121: 78-87.
- [3] 胡倩,阳海,石妮,等.光催化体系中噻虫胺降解动力学及机制[J].*环境科学*, 2016, 37(9): 3524-3531.
- [4] SIMON-DELISO N, AMARAL-ROGERS V, BELZUNCES L P, et al. Systemic insecticides (neonicotinoids and fipronil): Trends, uses, mode of action and metabolites[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(1): 5-34.
- [5] ZHANG C, TIAN D, YI X H, et al. Occurrence, distribution and seasonal variation of five neonicotinoid insecticides in surface water and sediment of the Pearl Rivers, South China[J]. *Chemosphere*, 2019, 217: 437-446.
- [6] MAHAI G, WAN Y J, XIA W, et al. A nationwide study of occurrence and exposure assessment of neonicotinoid insecticides and their metabolites in drinking water of China[J]. *Water Research*, 2021, 189: 116630.
- [7] WHITEHORN P R, O'CONNOR S, WACKERS F L, et al. Neonicotinoid pesticide reduces bumble bee colony growth and queen production[J]. *Science*, 2012, 336(6079): 351-352.

- [8] MANDAL A, SINGH N, PURAKAYASTHA T J. Characterization of pesticide sorption behaviour of slow pyrolysis biochars as low cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 577: 376-385.
- [9] KIM K H, KIM J Y, CHO T S, et al. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*)[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 118: 158-162.
- [10] NIE T, HAO P, ZHAO Z, et al. Effect of oxidation-induced aging on the adsorption and co-adsorption of tetracycline and Cu^{2+} onto biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 673: 522-532.
- [11] YIN Y Y, GUO X T, PENG D. Iron and manganese oxides modified maize straw to remove tylosin from aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2018, 205: 156-165.
- [12] YU X Y, MU C L, GU C, et al. Impact of woodchip biochar amendment on the sorption and dissipation of pesticide acetamiprid in agricultural soils[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(8): 1284-1289.
- [13] TAHA S M, AMER M E, ELMARSAFY A E, et al. Adsorption of 15 different pesticides on untreated and phosphoric acid treated biochar and charcoal from water[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(4): 2013-2025.
- [14] 马锋锋, 赵保卫. 不同热解温度制备的玉米芯生物炭对对硝基苯酚的吸附作用[J]. *环境科学*, 2017, 38(2): 837-844.
- [15] 李政剑, 石宝友, 苏宇, 等. 粉末活性炭粒径对水中非吸附动力学的影响效应研究[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(1): 67-72.
- [16] LYU H H, XIA S Y, TANG J C, et al. Thiol-modified biochar synthesized by a facile ball-milling method for enhanced sorption of inorganic Hg^{2+} and organic CH_3Hg^+ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121357.
- [17] LIATSOU I, PASHALIDIS I, DOSCHE C. Cu(II) adsorption on 2-thiouracil-modified *Luffa cylindrica* biochar fibres from artificial and real samples, and competition reactions with U(VI)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 120950.
- [18] ZHU S H, ZHAO J J, ZHAO N, et al. Goethite modified biochar as a multifunctional amendment for cationic Cd(II), anionic As(III), roxarsone, and phosphorus in soil and water[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 247: 119579.
- [19] 赵志伟, 陈晨, 梁志杰, 等. 锰氧化物改性生物炭对水中四环素的强化吸附[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(1): 194-201.
- [20] LIU Y, ZHANG L X, ZHANG Z F, et al. Citrate-modified biochar for simultaneous and efficient plant-available silicon release and copper adsorption: Performance and mechanisms[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 301: 113819.
- [21] 杨广西. 生物炭的化学改性及其对铜的吸附研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
- [22] 蒋子瑜, 徐敏, 伍钧. 高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对 Cd^{2+} 的吸附研究[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(4): 876-883.
- [23] ZHANG J Z, MA X F, YUAN L, et al. Comparison of adsorption behavior studies of Cd^{2+} by vermicompost biochar and KMnO_4 -modified vermicompost biochar[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 256: 109959.
- [24] 管欢, 黄慧俐, 行艳景, 等. 噻虫胺在甘蔗和土壤中的残留分析及消解动态[J]. *现代农药*, 2015, 14(2): 42-45.
- [25] LI R N, WANG Z W, ZHAO X T, et al. Magnetic biochar-based manganese oxide composite for enhanced fluoroquinolone antibiotic removal from water[J]. *Environmental science and pollution research international*, 2018, 25(31): 31136-31148.
- [26] LIU W J, ZENG F X, JIANG H, et al. Preparation of high adsorption capacity bio-chars from waste biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(17): 8247-8252.
- [27] 张涵瑜, 王兆伟, 高俊红, 等. 芦苇基和污泥基生物炭对水体中诺氟沙星的吸附性能[J]. *环境科学*, 2016, 37(2): 689-696.
- [28] GAO J, HEDMAN C, LIU C, et al. Transformation of sulfamethazine by manganese oxide in aqueous solution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(5): 2642-2651.
- [29] LIN L, ZHOU S W, HUANG Q, et al. Capacity and mechanism of arsenic adsorption on red soil supplemented with ferromanganese oxide-biochar composites[J]. *Environmental science and pollution research international*, 2018, 25(20): 20116-20124.
- [30] TAN X L, FANG M, CHEN C L, et al. Counterion effects of nickel and sodium dodecylbenzene sulfonate adsorption to multiwalled carbon nanotubes in aqueous solution[J]. *Carbon*, 2008, 46(13): 1741-1750.
- [31] OUYANG D, CHEN Y, YAN J C, et al. Activation mechanism of peroxymonosulfate by biochar for catalytic degradation of 1, 4-dioxane: Important role of biochar defect structures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 614-624.
- [32] LIU S, XU W H, LIU Y G, et al. Facile synthesis of Cu(II) impregnated biochar with enhanced adsorption activity for the removal of doxycycline hydrochloride from water[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 592: 546-553.
- [33] JOSHI T P, ZHANG G, CHENG H Y, et al. Transformation of para-arsanilic acid by manganese oxide: Adsorption, oxidation, and influencing factors[J]. *Water Research*, 2017, 116: 126-134.
- [34] WANG X, HUANG K, CHEN Y, et al. Preparation of dumbbell manganese dioxide/gelatin composites and their application in the removal of lead and cadmium ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 350: 46-54.
- [35] HUANG J Z, ZHONG S F, DAI Y F, et al. Effect of MnO_2 Phase Structure on the Oxidative Reactivity toward Bisphenol A Degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(19): 11309-11318.
- [36] 孙航, 蒋煜峰, 石磊平, 等. 不同热解及来源生物炭对西北黄土吸附敌草隆的影响[J]. *环境科学*, 2016, 37(12): 4857-4866.
- [37] 谭珍珠, 张学杨, 骆俊鹏, 等. 小麦秸秆生物炭对四环素的吸附特性研究[J]. *水处理技术*, 2019, 45(2): 32-38.
- [38] ZHOU Y Y, LIU X C, XIANG Y J, et al. Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution: Adsorption mechanism and modelling[J].

- Bioresource Technology, 2017, 245(Pt A): 266-273.
- [39] 张连科, 王洋, 王维大, 等. 生物炭负载纳米羟基磷灰石复合材料的制备及对铅离子的吸附特性[J]. 化工进展, 2018, 37(9): 3492-3501.
- [40] 孙绪兵, 吴雪梅, 朱建发, 等. 羧基甲壳素对Pb(II)的吸附性能及机理研究[J]. 中国环境科学, 2018, 38(8): 3018-3028.
- [41] 徐大勇, 张苗, 杨伟伟, 等. 氧化铝改性污泥生物炭粒制备及其对Pb(II)的吸附特性[J]. 化工进展, 2020, 39(3): 1153-1166.
- [42] LIU P, LIU W J, JIANG H, et al. Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 121: 235-240.
- [43] LI H Q, HU J T, MENG Y, et al. An investigation into the rapid removal of tetracycline using multilayered graphene-phase biochar derived from waste chicken feather[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 603-604: 39-48.
- [44] 杨奇亮, 吴平霄. 改性多孔生物炭的制备及其对水中四环素的吸附性能研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(12): 3973-3984.
- [45] PEIRIS C, GUNATILAKE S R, MLSNA T E, et al. Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: A critical review[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 150-159.
- [46] 李蕊宁. 改性马铃薯秸秆生物炭对水体中典型抗生素的吸附性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2018.
- [47] 赵华轩, 郎印海. 磁性生物炭对水中CIP和OFL的吸附行为和机制[J]. 环境科学, 2018, 39(8): 3729-3735.
- [48] ZHU X D, LIU Y C, ZHOU C, et al. A novel porous carbon derived from hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline[J]. *Carbon*, 2014, 77: 627-636.
- [49] ZHAO R L, MA X X, XU J Q, et al. Removal of the Pesticide Imidacloprid from Aqueous Solution by Biochar Derived from Peanut Shell[J]. *BioResources*, 2018, 13(3): 5656-5669.
- [50] AHMED M B, ZHOU J L, NGO H H, et al. Single and competitive sorption properties and mechanism of functionalized biochar for removing sulfonamide antibiotics from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 311: 348-358.
- [51] 王宇宙, 吴安心. 芳环超分子体系中的 π - π 作用[J]. 有机化学, 2008, 28(6): 997-1011.
- [52] KANG J, LIU H J, ZHENG Y M, et al. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, UV-Visible spectroscopy and kinetic modeling for elucidation of adsorption chemistry in uptake of tetracycline by zeolite beta[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 354(1): 261-267.
- (责任编辑: 曲娜)

Adsorption of clothianidin by potassium permanganate modified biochar in aqueous solution

JIANG Jing, HUANG Xiaoyue, BAI Jinlong, He Anfei, DING Jing, SHENG Guangyao*

School of Environmental Science and Engineering, National and Local Joint Engineering Laboratory of Urban Domestic Wastewater Utilization Technology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China

*Corresponding author, E-mail: dansheng@usts.edu.cn

Abstract In this study, a type of biochar (BC) prepared from Chinese fir pyrolysis at 700°C was taken as raw material, then the modified biochar (MnO_x-BC) was prepared by potassium permanganate oxidation method. The enhanced removal effect and mechanism of clothianidin (CLO) by MnO_x-BC were investigated. The results showed that CLO removal ability by potassium permanganate modified biochar was improved compared with the original biochar, and the maximum adsorption capacity obtained from Langmuir model fitting was up to 37 mg·g⁻¹. The kinetics of CLO adsorption by MnO_x-BC was in accordance with the quasi-second-order kinetic equation, and the fitting of the diffusion model showed that the adsorption process was divided into three stages. The adsorption process of CLO on MnO_x-BC belonged to monolayer adsorption. MnO_x-BC had better adsorption stability than BC at different pHs, and the inhibition effect of Ca²⁺ on MnO_x-BC adsorption capacity was greater than that of Na⁺. The adsorption mechanisms mainly included pore filling, π - π electron donor-acceptor interaction and hydrogen bonding and electrostatic interaction.

Keywords biochar; potassium permanganate; modification; clothianidin; adsorption