

文章编号:1671-6833(2018)06-0078-05

改性柚皮对水体中盐酸环丙沙星的动态吸附研究

邹卫华,符艳真,刘鹏磊,刘 晓,万怡贝

(郑州大学 化工与能源学院,河南 郑州 450001)

摘 要:以改性柚皮为吸附剂对水体中的盐酸环丙沙星(CIP)进行动态吸附实验,考察了吸附柱高度、CIP 初始浓度和流速对穿透曲线的影响,分别用 Thomas 模型、The bed-service time (BDST)模型和传质模型对动态吸附实验数据拟合.结果表明,随着柱高的增加、初始浓度以及流速的减小,穿透时间延长;吸附量实验值 q_e 与 Thomas 模型预测值 q_0 较为接近,且 $R^2 > 0.950 0$,表明 Thomas 模型能够描述该动态吸附过程;BDST 模型可以准确预测穿透时间和饱和时间,穿透时间的预测值和实验值间的最大误差为 1.32%;传质模型预测的理论穿透曲线和实际穿透曲线的趋势一致.

关键词:改性柚皮;盐酸环丙沙星(CIP);动态吸附;Thomas 模型;BDST 模型;传质模型

中图分类号:X703 文献标志码:A doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2017.06.022

0 引言

盐酸环丙沙星(CIP)是第三代氟喹诺酮类抗生素,它具有高效、低毒、口服效果好等性质,常被用作人药和兽用药,在水产养殖等领域也有广泛应用.目前,处理 CIP 废水的方法主要有光降解、离子交换及氧化法^[1-3]等,其中吸附法是一种简单有效的方法之一^[4].使用生物质材料作吸附剂去除水体中的抗生素的研究国内外已有报道,Zhang 等^[5]研究了菌菇菌糠对废水中的磺胺类抗生素的吸附;Hu 等^[6]报道花生壳对头孢拉丁具有较好的吸附性能;Ashrafi 等^[7]采用 NaOH 改性稻壳,可以有效地吸附水中的诺氟沙星.

笔者以改性柚皮为吸附材料,研究其对水体中 CIP 的吸附性能.目前,我国柚子产量比较大,柚皮占总重的 44%~54%,含有大量纤维素、半纤维素、色素和一些低分子化合物^[8],采用 NaOH 改性可以使其表面官能团—COOCH₃ 水解为—COO—,增加羧基的数量,有利于吸附水体中 CIP.由于动态吸附是实际废水处理的主要工作方式,故而笔者研究其对水体中 CIP 的动态吸附行为,分别考察柱高、流速及 CIP 初始浓度等因素对吸附性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

改性柚皮制备:用蒸馏水洗净柚皮,烘干粉碎,取 0.45~0.9 mm 柚皮浸泡于 0.2 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液中 3 h,洗至中性,烘干备用.

盐酸环丙沙星、NaOH、HCl 等试剂均为分析纯.

主要仪器:紫外-可见分光光度计(Shimadzu UV-3000);蠕动泵(BT100-2J).

1.2 实验方法

采用可调速玻璃吸附柱,将一定量的改性柚皮装入吸附柱中(玻璃柱高 45 cm,内径为 2.2 cm),用去离子水浸泡 1 h,用蠕动泵将一定浓度的 CIP 溶液(初始 pH 值为 5.30)自上而下通入吸附柱中,间隔一定时间取样,用紫外分光光度计在波长为 275.5 nm 分析流出液中 CIP 的浓度.使用盐酸研究吸附饱和和改性柚皮吸附柱的脱附再生性能.

1.3 数据分析

在一定浓度和流速条件下,吸附柱最大吸附量 q_{total} 和单位吸附量 q_e 可通过下面公式计算:

$$q_{total} = \frac{QA}{1\ 000} = \frac{Q}{1\ 000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt; \tag{1}$$

$$q_e = q_{total}/m, \tag{2}$$

式中, t_{total} 为吸附达到饱和所需的时间, min; Q 为体积流速, $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; C_{ad} 为被吸附的 CIP 浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; m 为柱中吸附剂质量, g.

2 结果与讨论

2.1 吸附柱高对穿透曲线的影响

CIP 初始浓度为 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 流速为 $5.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 在不同柱高条件下, 改性柚皮对水体中 CIP 吸附的穿透曲线如图 1 所示, 吸附参数见表 1. 由图 1 可知, 随着柱高的增加, 改性柚皮对 CIP 的吸附量增大. 因为柱高的加会导致传质区长度增加, 吸附剂与吸附质之间的接触时间增长, 从而提高了吸附效率.

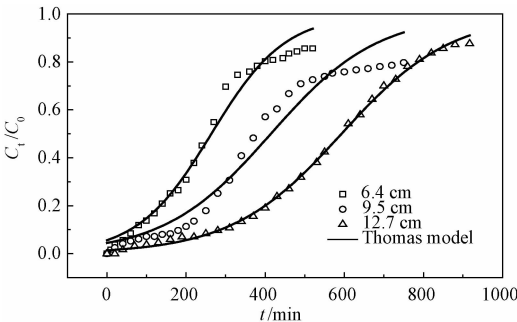


图 1 不同柱高下实验穿透曲线与 Thomas 模型拟合曲线的比较

Fig.1 Comparison of the experimental and predicted breakthrough curves obtained at different bed depths according to the Thomas model

2.2 CIP 的初始浓度对穿透曲线的影响

控制溶液流速为 $5.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附柱高度为 9.5 cm , 考察 CIP 溶液浓度对流出曲线和吸附参数的影响, 结果见图 2 和表 1. 可以看出, CIP 溶液浓度越高, 改性柚皮对它的吸附效率增加, 吸附点位的利用率也增大. 因此, 在相同流速和柱高下, 溶液浓度越大, 改性柚皮对 CIP 的吸附量越大, 达到饱和和吸附的时间缩短, 流出曲线的斜率增大.

2.3 流速对穿透曲线的影响

流速是吸附柱操作中的重要参数, 它直接影响吸附剂与吸附质接触时间, 从而影响吸附的传质速率. 实验选取 3.0 、 5.4 、 $8.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 3 个流速, 在初始浓度为 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 柱高为 9.5 cm 条件下的穿透曲线如图 3 所示. 吸附参数见表 1.

当流速由 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加到 $8.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 吸附柱的穿透时间分别由 460 min 减少至 250 min , 这是由于随着流速的增加, 使 CIP 与

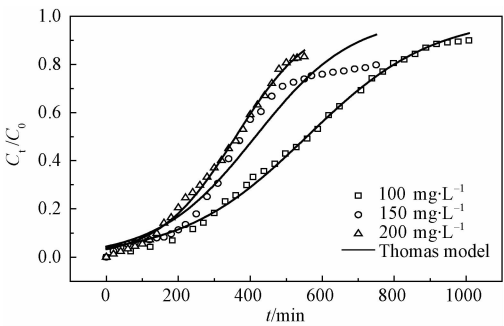


图 2 不同浓度下实验穿透曲线与 Thomas 模型拟合曲线的比较

Fig.2 Comparison of the experimental and predicted breakthrough curves obtained at different initial concentrations according to the Thomas model

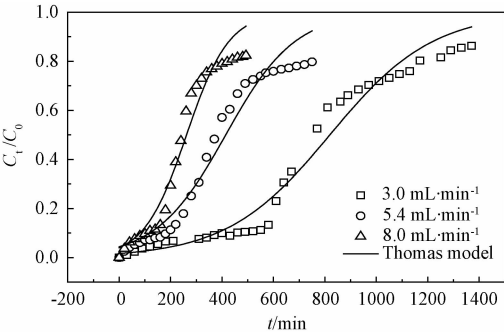


图 3 不同流速下实验穿透曲线与 Thomas 模型拟合曲线的比较

Fig.3 Comparison of the experimental and predicted breakthrough curves obtained at different flow rates according to the Thomas model

改性柚皮的接触时间减少, 吸附量降低, 穿透时间和饱和时间均缩短.

2.4 改性柚皮对 CIP 的动态吸附模型研究

2.4.1 Thomas 模型

Thomas 模型是 Thomas 在 1944 年提出的用来研究柱状吸附床的吸附动力学模型, 可以估计吸附质的平衡吸附量和吸附速率常数^[9]. 其表达式如下:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{\text{Th}} q_0 x}{Q} - k_{\text{Th}} C_0 t\right)}, \quad (3)$$

式中: k_{Th} 是 Thomas 速率常数, $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$; q_0 是平衡时吸附剂的单位吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; x 是柱中吸附剂的质量, g; C_0 是吸附质的初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_t 是吸附质的流出浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Q 是柱流速, $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

由 Thomas 方程对实验数据进行非线性拟合, 计算结果见表 1. 从表 1 可知, 随着柱高和吸

表 1 不同操作条件时改性柚皮的吸附量及 Thomas 模型参数

Tab.1 Adsorptive capacity of modified grapefruit peel and Thomas model parameters under various condition

$C_0/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$v/$ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	$Z/$ cm	$q_{\text{total}}/$ mg	$q_e/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_{\text{Th}}/$ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$)	$q_0/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
150	5.4	6.4	195	271	0.079	269	0.980 4
150	5.4	9.5	303	281	0.059	274	0.955 1
150	5.4	12.7	429	298	0.052	304	0.998 7
100	5.4	9.5	293	271	0.059	270	0.995 4
200	5.4	9.5	326	302	0.054	312	0.978 5
150	3.0	9.5	344	319	0.035	320	0.970 8
150	8.0	9.5	299	277	0.086	273	0.953 5

附液初始浓度的增加, k_{Th} 值逐渐降低, 而饱和吸附量 q_0 却增大. 随着溶液流速增大, k_{Th} 值逐渐增加, 而饱和吸附量 q_0 逐渐减小, 这是因为随着流速的增大, 接触时间相应减小, 吸附剂中的活性点位利用率降低, 导致 q_0 减小. 不同实验条件下, 根据 Thomas 模型计算所得的 q_0 与实验值 q_e 吻合良好, 相关系数 R^2 均大于 0.950 0, 说明 Thomas 模型能较好地描述改性柚皮吸附柱对 CIP 的动态吸附行为, 由 Thomas 模型的假设可知该吸附过程中内部扩散和外部扩散均非限速步骤.

2.4.2 The bed-service time (BDST) 模型

BDST 是描述柱高、时间、浓度和吸附参数的模型^[10], 其线性表达式为:

$$t = \frac{N_0}{C_0 F} Z - \frac{1}{k_a C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right), \tag{4}$$

式中: C_t 为流出液浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_0 为溶液初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; N_0 为吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; F 为溶液流速 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$; k_a 为 BDST 模型速率常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; t 为溶液流过柱的时间, min ; Z 为柱高, cm .

$$\text{令 } a = N_0/(FC_0), b = \frac{1}{k_a C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right).$$

则 BDST 模型的简化表达式为:

$$t = aZ - b. \tag{5}$$

利用 BDST 模型参数 a 和 b , 可以预测其他实验条件下的穿透时间^[11].

在新流速下, $a' = \frac{N_0}{C_0 F'}$, 则

$$a' = \frac{F}{F'} a = \frac{Q}{Q'} a, \tag{6}$$

$$b' = b = \frac{1}{k_a C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right). \tag{7}$$

在不同柱高条件下, 选取 C_t/C_0 值分别为

0.2、0.4、0.7, 以 t - Z 作图(图 4). 根据式(5)进行线性拟合分析, 所得模型参数见表 2. 随着 C_t/C_0 比值的增加, 吸附容量 N_0 增大, 其值越大表明在短时间内不易被穿透, 而随着 C_t/C_0 比值的增加, 速率常数 k_a 降低. 拟合曲线的相关系数 R 均大于 0.970 0, 说明可以用 BDST 模型来预测该吸附柱的穿透时间和饱和时间.

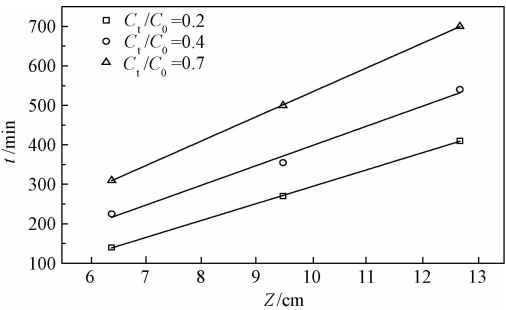


图 4 不同柱高条件下 C_t/C_0 为 0.2、0.4、0.7 的 t - Z 直线图 ($C_0 = 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q = 5.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig.4 The lines of t - Z at values of C_t/C_0 are 0.2, 0.4, 0.7 ($C_0 = 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q = 5.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

保持柱高不变, 利用表 2 中的参数, 根据式(6)和(7)预测新流速下(例如 $C_0 = 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q = 3.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)的穿透时间, 结果见表 3. 由表 3 可知, 在 C_t/C_0 比值为 0.2、0.4、0.7 处的预测时间分别为 597、770、971 min, 实验时间分别为 602、760、970 min, 其相对误差分别为 0.83%、1.32%、0.10%, 表明 BDST 模型可以预测在改变运行参数时的穿透时间.

2.4.3 传质模型

在静态吸附研究中, Freundlich ($R^2 = 0.963\ 4$) 模型可以较好描述改性柚皮对 CIP 的等温吸附行为, 其表达式为 $q_e = 1.598 C_i^{0.564}$. 传质模型是根据静态吸附的等温线数据预测动态吸附的理论穿透

表2 改性柚皮吸附 CIP 的 BDST 模型参数 ($C_0 = 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q = 5.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

Tab.2 The calculated constants of BDST model for the adsorption of ciprofloxacin hydrochloride ($C_0 = 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q = 5.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

C_t/C_0	$a/$ ($\text{min}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$b/$ min	$k_a \times 10^5/$ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	$N_0 \times 10^{-3}/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	R
0.2	42.86	135.28	6.832	9.129	0.999 7
0.4	50.04	103.74	2.606	10.659	0.977 7
0.7	61.91	86.86	-6.598	13.197	0.999 9

表3 BDST 模型对 $C_0 = 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q = 3.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时穿透时间的预测 ($Z = 9.5 \text{ cm}$)

Tab.3 Predicted breakthrough time based on the BDST constants for $C_0 = 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q = 3.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($Z = 9.5 \text{ cm}$)

C_t/C_0	$a'/$ ($\text{min}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$b'/$ min	$t_c/$ min	$t_e/$ min	$E/$ %
0.2	77.15	135.28	597	602	0.83
0.4	90.07	85.61	770	760	1.32
0.7	111.44	86.86	971	970	0.10

曲线,并与实验穿透曲线进行比较.其表达式为:

$$\frac{h}{h_s} = \frac{\int_{C_b}^C \frac{dC}{(C - C_t)}}{\int_{C_b}^{C_e} \frac{dC}{(C - C_t)}} = \frac{V_t - V_b}{V_e - V_b}, \quad (8)$$

式中: h 和 h_s 分别是吸附柱高度和吸附带高度, cm; V_b 和 V_e 分别是达到穿透点和饱和点时所消耗的废水体积, mL; V_t 是不同时刻在 V_e 之内的废水处理体积, mL; C_b 和 C_e 分别是达到穿透点和饱和点时流出液的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_t 是对应于每个 q_e 的平衡浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (q_e 为 Freundlich 模型计算所得).

根据传质模型的方法,对 $C_0 = 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q = 3.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $Z = 9.5 \text{ cm}$ 条件下的实验穿透曲线进行预测.将不同时间流出液的浓度 C_t 代入 Freundlich 方程 $q_e = 1.598C_t^{0.564}$ 中得到相应的 q_e 值,画出 C_t - q_e 的平衡曲线.根据传质模型方程(式8),计算得到理论的 $(V_t - V_b)/(V_e - V_b)$ 值.以 C_t/C_0 对理论 $(V_t - V_b)/(V_e - V_b)$ 值作图,即可得到预测的理论穿透曲线,并与实验穿透曲线比较见图5.可以看出,预测的理论穿透曲线与实验穿透曲线的趋势基本相同,说明可以用传质模型预测改性柚皮吸附水体中 CIP 的动态穿透曲线.

2.5 动态解吸

0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 在 3.0 mL·min⁻¹ 的洗脱流速下对吸附饱和后柚皮吸附柱进行解析实验,吸附解吸循环 3 次,再生率达到 75%,吸附饱和

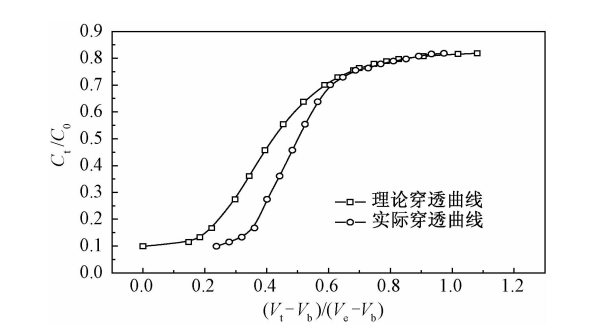


图5 穿透曲线的实验值与传质模型预测值的比较 ($C_0 = 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q = 3.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $Z = 9.5 \text{ cm}$)

Fig.5 Comparison of the experimental and predicted breakthrough curves according to the mass transfer model ($C_0 = 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q = 3.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $Z = 9.5 \text{ cm}$)

的改性柚皮可以用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 进行脱附再生.

3 结论

(1)改性柚皮吸附柱高度、CIP 初始浓度和流速对穿透时间的影响很大,随着吸附柱高度的增加以及 CIP 浓度和流速的降低,穿透时间会延长.

(2)Thomas 模型能够很好地描述改性柚皮对 CIP 的动态吸附穿透曲线;BDST 模型能够较好地预测吸附柱在新流速条件下的穿透时间和饱和时间;传质模型可以预测不同条件下的穿透曲线.

参考文献:

[1] DOORSLAER X V, DEMEESTERE K, HEYN-
DERICKX P M, et al, UV-A and UV-C induced pho-
tolytic and photocatalytic degradation of aqueous cipro-
floxacin and moxifloxacin: Reaction kinetics and role
of adsorption[J]. Applied catalysis b environmental,
2011, 101(3/4): 540-547.

[2] WANG C J, LI Z, JIANG W T, et al. Cation ex-
change interaction between antibiotic ciprofloxacin and
montmorillonite[J]. Journal of hazardous materials,

- 2010, 183(1-3): 309-314.
- [3] ZHANG H, HUANG C H, Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(8): 1502-1512.
- [4] HOMEM V, SANTOS L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-a review [J]. *Journal of environmental management*, 2011, 92(10): 2304-2347.
- [5] ZHOU A X, ZHANG Y L, LI R, et al. Adsorptive removal of sulfa antibiotics from water using spent mushroom substrate, an agricultural waste[J]. *Desalination and water treatment*, 2016, 57(1): 388-397.
- [6] HU Z J, WANG N X, TAN J, et al. Kinetic and equilibrium of cefradine adsorption onto peanut husk [J]. *Desalination and water treatment*, 2012, 37(1/3): 160-168.
- [7] ASHRAFI S D, KAMANI H, JAAFARI J, et al. Experimental design and response surface modeling for optimization of fluoroquinolone removal from aqueous solution by NaOH-modified rice husk[J]. *Desalination and water treatment*, 2016, 57(35): 16456-16465.
- [8] HUANG H Y, LUO L D, ZHANG H, et al. Adsorption of congo red from aqueous solutions by the activated carbons, prepared from grapefruit peel [J]. *Applied mechanics and materials*, 2014, 529: 3-7.
- [9] 孔郑磊, 李晓晨, 杨继利, 等. 改性荔枝皮对水中 Pb(II) 的动态吸附特性[J]. *环境科学研究*, 2014, 27(10): 1186-1192.
- [10] HAN R P, ZOU L N, ZHAO X, et al. Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column[J]. *Chemical engineering journal*, 2009, 149(1-3): 123-131.
- [11] ZOU W H, ZHAO L, ZHU L. Adsorption of uranium(VI) by grapefruit peel in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves[J]. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 2012, 295(1): 717-727.

Fixed Bed Column Study for Ciprofloxacin Hydrochloride Removal from Solution Using Modified Grapefruit Peel

ZOU Weihua, FU Yanzhen, LIU Penglei, LIU Xiao, WAN Yibei

(School of Chemical Engineering and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In this study, the adsorption capacity of modified grapefruit peel to ciprofloxacin hydrochloride (CIP) was investigated in the fixed-bed column technique. The effects of initial CIP concentration, flow rate, and column height on the breakthrough characteristics of the adsorption system were studied. With the increase of adsorption column height or decrease of initial concentration and flow rate, the breakthrough time were increased. The Thomas model was applied to the experimental data to determine the characteristic parameters of the column that were useful for process design. The R^2 of Thomas model was more than 0.950 0 and the experimental values q_{exp} was similar to theoretical values q_e . It was indicated that Thomas model is suitable for describe the dynamic adsorption. The bed depth service time (BDST) model was applied to predict the breakthrough time and saturated time under different conditions. The results showed that BDST model could predict breakthrough time accurately and maximum error were less than 1.32%. The theoretical breakthrough curve according to mass transfer model was accord with experimental breakthrough curve in the column process.

Key words: modified grapefruit peel; ciprofloxacin hydrochloride; column adsorption; Thomas model; BDST model; mass transfer model