



鲁锋,牛塬塬,谷玉娜,等. 响应面法优化玉米芯基活性炭对培氟沙星的吸附性能研究[J]. 轻工学报,2022, 37(5):105-112.  
LU F, NIU Y Y, GU Y N, et al. Response surface methodology for optimization of pefloxacin adsorption using activated carbon prepared from corncob[J]. Journal of Light Industry, 2022, 37(5):105-112.  
DOI:10.12187/2022.05.013

# 响应面法优化玉米芯基活性炭对培氟沙星的吸附性能研究

鲁锋<sup>1</sup>, 牛塬塬<sup>2</sup>, 谷玉娜<sup>2</sup>, 韩秀丽<sup>2,3</sup>

1. 河南省周口生态环境监测中心, 河南 周口 466000;
2. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001;
3. 河南省杰出外籍科学家工作室, 河南 郑州 450001

**摘要:**以农业废弃物玉米芯为原料,采用水蒸气活化法制备玉米芯基活性炭,研究其对水体中培氟沙星(PFX)的吸附性能。结果表明:玉米芯基活性炭的微孔结构丰富,采用响应面法中 Box-Behnken design 模型优化出的最佳吸附条件为玉米芯基活性炭用量 0.6 g/L,吸附时间 382 min, PFX 溶液 pH 值 3.76; Langmuir 和 Koble-Corrigan 等温吸附模型可以很好地描述玉米芯基活性炭对 PFX 的吸附过程;玉米芯基活性炭对 PFX 的吸附是一个自发吸热的熵增过程;吸附过程符合准二级动力学模型;当吸附温度为 298 K 时,玉米芯基活性炭对 PFX 的最大吸附量为 70.42 mg/g,可用于 PFX 废水的处理。

**关键词:**培氟沙星;活性炭;响应面法;吸附;玉米芯

**中图分类号:**X703.1 **文献标识码:**A **文章编号:**2096-1553(2022)05-0105-08

## 0 引言

培氟沙星(PFX)作为第三代喹诺酮类抗生素,被广泛应用于人畜医药领域<sup>[1-2]</sup>。它可以随粪便等代谢产物排入环境中,导致耐药型细菌大量繁殖,破坏生态平衡,对人类健康和生态环境造成严重威胁<sup>[3-4]</sup>。因此,对抗生素废水的处理成为亟需解决的问题。目前,我国部分江水中抗生素含量可达微克每升甚至毫克每升数量级<sup>[5]</sup>,传统处理抗生素废水的方法主要有离子交换法<sup>[6]</sup>、臭氧氧化法<sup>[7]</sup>、生物处理法<sup>[2]</sup>、电化学分解法<sup>[8]</sup>、吸附法<sup>[1]</sup>等,其中吸

附法操作简便、成本低且适用性强,是处理培氟沙星废水相对有效的方法<sup>[9]</sup>。近年来,已经有碳纳米管<sup>[1-2]</sup>、磁性纳米材料<sup>[10]</sup>、金属改性生物炭<sup>[11]</sup>和以稻壳、废咖啡渣等为原料制备的活性炭<sup>[12-13]</sup>作为吸附材料用于处理抗生素废水。玉米芯作为分布广泛、价格低廉的农业废弃物,灰分含量低,是制备活性炭的理想原料,但目前关于玉米芯基活性炭用于培氟沙星废水处理的研究还较少。鉴于此,本文拟以玉米芯为原料,采用水蒸气活化法制备玉米芯基活性炭,研究其对培氟沙星的吸附性能,以期探索一种实现农业废弃物多级利用的废水处理技术。

收稿日期:2021-05-24;修回日期:2022-03-26

基金项目:国家自然科学基金项目(22178328);生物质资源加工与高效利用杰出外籍科学家工作室资助项目(GZS2022007)

作者简介:鲁锋(1980—),男,河南省周口市人,河南省周口生态环境监测中心高级工程师,主要研究方向为大气环境检测。E-mail:46436185@qq.com

通信作者:韩秀丽(1966—),女,河南省内黄县人,郑州大学教授,博士,主要研究方向为生物质资源利用。E-mail:xlhan@zzu.edu.cn

# 1 材料与方法

## 1.1 主要材料与仪器

主要材料:玉米芯,产自河南省新乡市;培氟沙星(PFX,  $C_{17}H_{20}FN_3O_3$ , 相对分子质量为 333.36), 河南郑州大明生物科技有限公司产;NaOH(分析纯),天津市永大化学试剂有限公司产;HCl(分析纯),烟台市双双化工有限公司产。实验用水均为去离子水,培氟沙星储备液质量浓度为 500 mg/L,使用时稀释到所需质量浓度。

主要仪器:AL-204 型电子分析天平,梅特勒-托利多有限公司产;PHS-3C 型精密酸度仪,上海大普仪器有限公司产;ZHUY-110X30 型往复式水浴恒温摇床,上海智诚分析仪器制造有限公司产;TU-1810 型紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限公司产;比表面及孔径分析仪,北京精微高博科技有限公司产;Spetrum-Two 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Perkin Elmer 公司产。

## 1.2 玉米芯基活性炭的制备

将玉米芯用自来水洗涤 3 次,于 105 °C 烘箱中烘干,破碎,过 20 目筛网备用。称取一定量玉米芯于干馏釜中,在 400 °C 下炭化 60 min,自然冷却至室温后取出备用。取 10 g 炭化玉米芯置于管式炉中,在  $N_2$  保护下升温至 909 °C 后,切换为水蒸气活化 42 min,得到玉米芯基活性炭,将其粉碎后储存于试剂瓶中,备用<sup>[14]</sup>。

## 1.3 吸附实验方法

用 0.1 mol/L 的 NaOH 或 HCl 调节 PFX 溶液 pH 值。准确称取一定量的玉米基活性炭于 50 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 质量浓度为 100 mg/L 的 PFX 溶液,用保鲜膜封口,放入水浴摇床中,在一定温度下,以 120 r/min 的转速恒温振荡一定时间进行吸附反应。待吸附结束后,迅速取出锥形瓶并过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜。用紫外可见分光光度计在 275 nm 处测定其吸光度,根据标准曲线求出 PFX 的剩余质量浓度,计算 PFX 吸附量  $q_t$ ,计算公式如下。

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

其中,  $q_t$  为  $t$  时刻 PFX 吸附量/( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $C_0$  为 PFX

溶液初始质量浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $C_t$  为  $t$  时刻 PFX 质量浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $V$  为 PFX 溶液体积/L;  $m$  为玉米芯基活性炭质量/g。

## 1.4 吸附条件优化

采用响应面分析法中 Box-Behnken design 模型对吸附条件进行优化。以 PFX 吸附量  $q_t$  为响应值,选取吸附时间( $X_1$ , min)、玉米基活性炭用量( $X_2$ , g/L)和溶液 pH 值( $X_3$ )为考查因素,进行三因素三水平试验设计,因素水平表见表 1。

表 1 试验因素水平表

水平	因素		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$
-1	60	0.4	2
0	240	0.8	5
1	420	1.2	8

## 1.5 结构表征方法

利用比表面积分析仪测定玉米芯基活性炭的比表面积和孔径分布;采用傅里叶变换红外光谱仪测定 PFX 和玉米芯基活性炭吸附 PFX 前后的红外光谱,光谱范围 4000~500  $\text{cm}^{-1}$ 。

# 2 结果与讨论

## 2.1 玉米芯基活性炭比表面孔径分析

图 1 为在温度 77 K 时玉米芯基活性炭的  $N_2$  吸附-脱附等温线。由图 1 可以看出,当  $P/P_0 < 0.1$  时,  $N_2$  吸附量急剧增加,根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类方法<sup>[15]</sup>,该等温线属于 I 型等温线,表明玉米基活性炭样品中存在微孔结构。活性炭的比表面积为 801.51  $\text{m}^2/\text{g}$ ,总孔体积为 0.44  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,微孔体积为 0.31  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,平均孔径为 2.13 nm。采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 脱附等温线数据得到玉米基活性炭孔径分布图如图 2 所示,表明玉米芯基活性炭微孔结构丰富。

## 2.2 吸附条件优化结果

### 2.2.1 响应面试验结果分析

响应面试验设计及响应值结果见表 2。

利用响应面分析软件对 17 组实验数据进行拟合,得到 3 个因素与 PFX 吸附量  $q_t$  之间关系的回归方程如下:

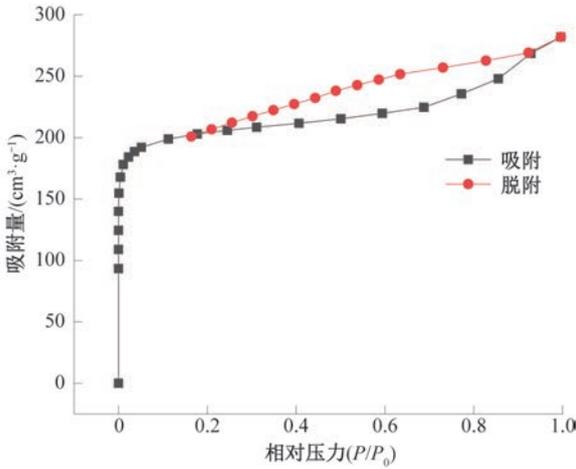


图1 吸附-脱附等温线

Fig. 1 N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherm

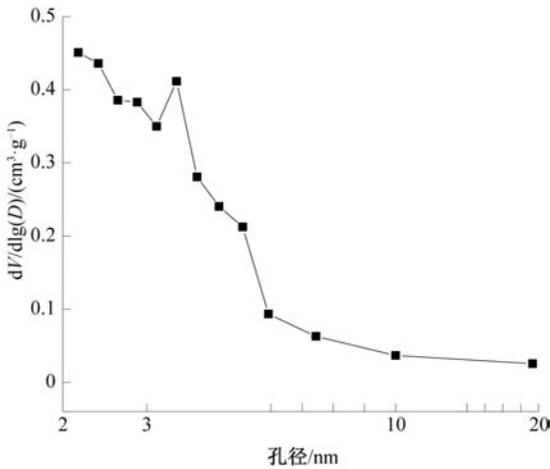


图2 活性炭的孔径分布图

Fig. 2 The pore size distribution of activated carbon

表2 响应面试验设计及响应值

Table 2 Experimental design and response values

试验号	X <sub>1</sub> / min	X <sub>2</sub> / (g·L <sup>-1</sup> )	X <sub>3</sub>	实际 q <sub>i</sub> 值/ (mg·g <sup>-1</sup> )	预测 q <sub>i</sub> 值/ (mg·g <sup>-1</sup> )	残差
1	-1	-1	0	58.41	58.60	-0.19
2	1	-1	0	70.89	71.22	-0.33
3	-1	1	0	47.11	46.78	0.33
4	1	1	0	64.09	63.90	0.19
5	-1	0	-1	50.22	51.76	-1.54
6	1	0	-1	68.51	69.91	-1.40
7	-1	0	1	37.49	36.09	1.40
8	1	0	1	49.21	47.67	1.54
9	0	-1	-1	67.09	65.36	1.73
10	0	1	-1	60.71	59.50	1.21
11	0	-1	1	48.91	50.12	-1.21
12	0	1	1	35.12	36.85	-1.73
13	0	0	0	68.61	68.13	0.48
14	0	0	0	67.79	68.13	-0.34
15	0	0	0	68.42	68.13	0.29
16	0	0	0	69.31	68.13	1.18
17	0	0	0	66.52	68.13	-1.61

$$q_i = 68.13 + 7.43X_1 - 4.78X_2 - 9.48X_3 + 1.12X_1X_2 - 1.64X_1X_3 - 1.85X_2X_3 - 4.80X_1^2 - 3.20X_2^2 - 11.97X_3^2 \quad (1)$$

公式①的相关系数 R<sup>2</sup> 为 0.989 9,表明此模型与吸附实验数据的相关性良好;校正相关系数为 0.976 9,表明有 97.69% 的实验数据可以使用该模型进行解释。

对公式①求偏导,可计算得出最佳吸附条件,即吸附时间 382 min,玉米芯基活性炭用量 0.6 g/L, PFX 溶液 pH 值 3.76,预测最大吸附量 74.18 mg/g。在该吸附条件下进行 5 组平行试验,PFX 吸附量分别为 71.22 mg/g、74.29 mg/g、70.89 mg/g、71.11 mg/g 和 74.88 mg/g,平均值为 72.48 mg/g,实验值与预测值相差较小,说明该模型可用于预测玉米芯基活性炭对 PFX 的吸附过程。

为进一步验证公式①的可靠性,对实验数据进行方差分析,结果见表 3。模型 P<0.000 1,表明该模型对于实际值的拟合效果良好。失拟项 P 值为 0.068 9 (>0.05),表明失拟项的影响不显著,残差是由随机误差引起的,模型可靠。从吸附时间、玉米芯基活性炭用量和 PFX 溶液 pH 值的 F 值来看,各因素对 PFX 吸附量的影响依次为 PFX 溶液 pH 值>吸附时间>玉米芯基活性炭用量。从交互作用来看,玉米芯基活性炭用量与溶液 pH 值的交互作用较明显。

### 2.2.2 3D 模型分析 玉米芯基活性炭吸附 PFX

表3 玉米基活性炭吸附 PFX 实验的方差分析结果

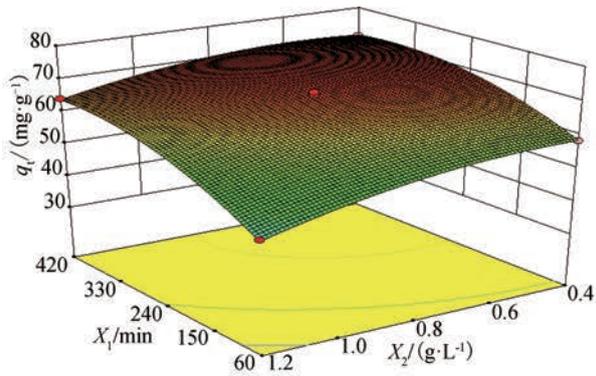
Table 3 Analysis of variance for adsorption of PFX on activated carbon

方差来源	平方和	自由度	均方差	F 值	P 值	状态
模型	2 173.23	9	241.47	76.08	<0.000 1	显著
X <sub>1</sub>	442.09	1	442.09	139.29	<0.000 1	
X <sub>2</sub>	183.07	1	183.07	57.68	0.000 1	
X <sub>3</sub>	718.20	1	718.20	226.29	<0.000 1	
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	5.06	1	5.06	1.60	0.247 0	
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	10.79	1	10.79	3.40	0.107 7	
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	13.73	1	13.73	4.33	0.076 1	
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	97.11	1	97.11	30.60	0.000 9	
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	43.18	1	43.18	13.61	0.007 8	
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	603.29	1	603.29	190.08	<0.000 1	
残差	22.22	7	3.17			
失拟项	17.80	3	5.93	5.38	0.068 9	不显著
纯误差	4.41	4	1.10			
总和	2 195.45	16				

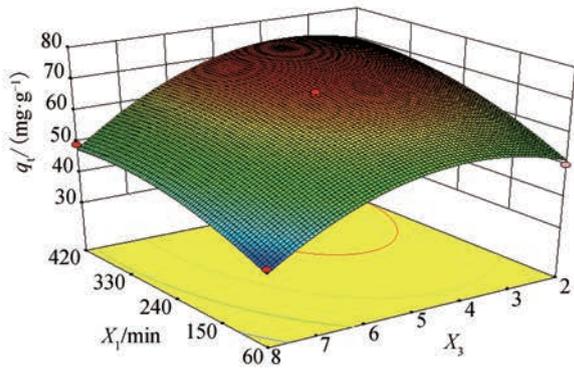
的各因素之间交互影响立体图见图3。由图3可以看出,PFX吸附量随着吸附时间的延长而增加,后趋于稳定;随着溶液pH值的增大,PFX吸附量呈先增加后降低趋势;随着玉米芯基活性炭用量的增加,PFX的吸附量逐渐下降。结合图3和表3可知,各因素间交互作用均不显著,与前两组比较, $X_2$ 与 $X_3$ 交互作用较明显。

### 2.3 吸附热力学分析

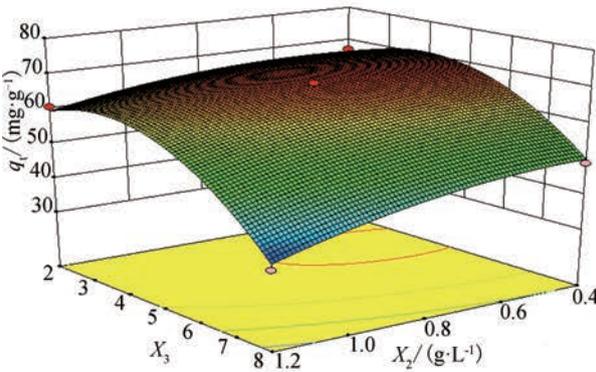
选取PFX初始质量浓度为20~200 mg/L,玉米



a) 吸附时间与吸附剂用量



b) 吸附时间与pH值



c) 吸附剂用量与pH值

图3 吸附变量的三维响应图

Fig. 3 Three-dimensional response plots of adsorption variables

芯基活性炭用量为0.6 g/L,PFX原溶液pH值为5.08,在水浴恒温摇床中振荡382 min至吸附平衡,考查温度、PFX初始质量浓度对PFX吸附过程的影响。选择Langmuir、Freundlich、Koble-Corrigan(K-C)和Temkin 4种等温吸附方程(式②—⑤)对实验数据进行非线性拟合分析<sup>[15]</sup>,结果见图4和表4。用卡方( $\chi^2$ )检验实验数据( $q_{e,exp}$ )与模型计算数据( $q_{e,cal}$ )之间的偏离程度,见式⑥,卡方值越小,表示偏离程度越小,模型越适用。

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$q_e = \frac{A_k C_e^m}{1 + B_k C_e^m} \quad (4)$$

$$q_e = A_T + B_T \ln C_e \quad (5)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,exp}} \quad (6)$$

式中: $q_e$ 为PFX的平衡吸附量/( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ); $q_m$ 为最大单分子层吸附量/( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ); $C_e$ 为PFX的平衡浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ); $K_L$ 是为Langmuir常数/( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ); $K_F$ 为Freundlich常数; $n$ 为常数,当 $1/n$ 介于0和1之间时,吸附过程容易进行,当 $1/n > 1$ 时,则吸附过程不易进行; $A_k, B_k, m$ 是K-C模型的3个参数,当 $m$ 值接近1时,K-C模型与Langmuir模型近似; $A_T, B_T$ 均为常数。

从图4和表4可知,随着温度的升高,玉米芯基活性炭对PFX吸附量逐渐增加,这表明升温对PFX

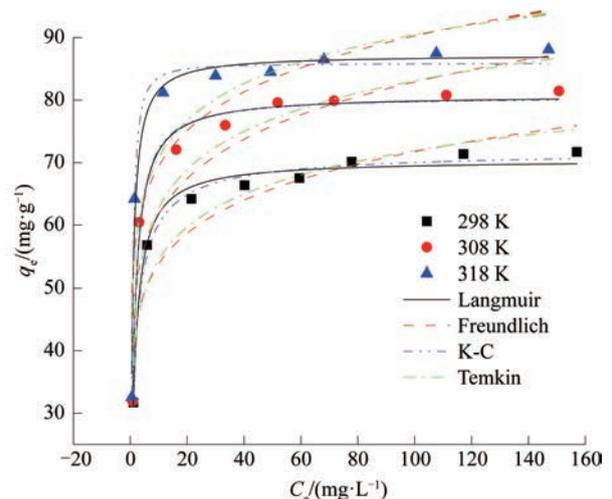


图4 等温吸附方程的非线性拟合曲线

Fig. 4 Nonlinear fitted curve with isotherm models

表4 不同温度下的吸附等温模型参数

Table 4 Parameters of isotherm model at different temperatures

模型	参数	298 K	308 K	318 K
Langmuir	$q_m$	70.42	80.82	87.25
	$K_L$	0.714 6	0.802 1	1.426 8
	$R^2$	0.984 7	0.986 0	0.979 9
	$\chi^2$	0.248 7	0.379 1	0.889 0
Freundlich	$K_F$	40.35	45.97	53.37
	$1/n$	0.125 0	0.128 1	0.114 1
	$R^2$	0.835 1	0.802 2	0.753 5
	$\chi^2$	4.120 9	7.869 5	12.106 9
Koble-Corrigan	$A_k$	53.749 0	64.358 9	137.831 6
	$B_k$	0.746 0	0.798 4	1.604 9
	$m$	0.830 9	1.027 7	1.360 2
	$R^2$	0.988 0	0.983 3	0.988 5
	$\chi^2$	0.168 0	0.361 5	0.260 2
Temkin	$A_T$	36.941 3	42.361 0	51.096 2
	$B_T$	7.592 3	8.846 9	8.551 6
	$R^2$	0.897 3	0.869 7	0.820 2
	$\chi^2$	2.329 6	4.718 0	8.116 0

的吸附是有利的,该吸附过程为吸热过程。3个温度下 Langmuir 吸附等温方程的  $R^2$  值均大于 0.97,  $\chi^2$  值也较小,说明 Langmuir 方程可以很好地描述玉米芯基活性炭对 PFX 的吸附过程。当温度为 298 K 时,玉米芯基活性炭的吸附 PFX 的最大单分子层吸附量为 70.42 mg/g。K-C 等温吸附方程的 3 个参数 ( $A_k$ 、 $B_k$  和  $m$ ) 均随着温度的升高而增加,在不同温度下  $R^2$  值均大于 0.98,接近于 1,卡方值均小于 0.4,说明 K-C 等温吸附方程也可以较好地描述玉米芯基活性炭对 PFX 的吸附过程。而 Freundlich 和 Temkin 方程的  $R^2$  值均较小,  $\chi^2$  值也较大,不适于描述玉米芯基活性炭对 PFX 的吸附过程。

热力学参数吉布斯自由能  $\Delta G$  (kJ/mol)、熵变  $\Delta S$  (kJ/(mol·K)) 和焓变  $\Delta H$  (kJ/mol) 三者关系如式(7—9)所示:

$$K_c = \frac{C_{ad}}{C_e} \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

式中,  $C_{ad}$  和  $C_e$  分别为吸附平衡时 PFX 在玉米芯基活性炭和溶液中的含量/(mg·g<sup>-1</sup>);  $T$  为热力学温度/K;  $R$  为气体常数,8.314 J/(mol·K)。

通过公式(7)—(9)计算热力学参数,结果如表5所示。由表5可知,3个温度下的  $\Delta G$  均为负值,说明玉米芯基活性炭吸附 PFX 的过程是自发进行的,升高温度有利于 PFX 的吸附。 $\Delta H$  和  $\Delta S$  均为正值,表明玉米芯基活性炭对 PFX 的吸附是一个自发吸热的熵增过程。

表5 玉米芯基活性炭吸附 PFX 的热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters for the adsorption of PFX on activated carbon

温度/K	$\Delta G/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S/$ (kJ·(mol·K) <sup>-1</sup> )
298	-30.67		
308	-32.00	27.45	0.194 4
318	-34.56		

## 2.4 吸附动力学分析

选取 PFX 初始质量浓度为 100 mg/L (pH = 5.08),玉米芯基活性炭用量为 0.6 g/L,考查不同温度下吸附时间对 PFX 吸附过程的影响。选取准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 模型和颗粒内扩散模型(式(10)—(13))对实验数据进行拟合分析<sup>[16-17]</sup>,结果见图5、图6和表6。

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (10)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (11)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (12)$$

$$q_t = k_{ii} t^{1/2} + C \quad (13)$$

式中: $k_1$  为 PFX 准一级动力学模型吸附速率常数/(min<sup>-1</sup>);  $q_t$  和  $q_e$  分别为  $t$  时刻时 PFX 吸附量和平衡吸附量(mg·g<sup>-1</sup>);  $k_2$  为 PFX 准二级动力学模型吸附速率常数/(g·(mg·min)<sup>-1</sup>);  $\alpha$  为初始吸附速率常数/(mg·(g·min)<sup>-1</sup>);  $\beta$  为与吸附剂表面吸附质覆盖程度及活化能有关的脱附常数;  $k_{ii}$  为颗粒内扩散速率常数/(mg·(g·min<sup>1/2</sup>)<sup>-1</sup>);  $C$  为与边界层厚度有关的常数/(mg·g<sup>-1</sup>)。

从图5和表6可以看出,准二级动力学模型的相关系数  $R^2$  均大于 0.95,且实测 PFX 吸附量  $q_{exp}$  与模型拟合的理论吸附量  $q_{2,cal}$  很接近,说明准二级动力学模型可以很好地描述玉米芯基活性炭对 PFX 的吸附过程,且  $k_2$  和  $q_{2,cal}$  随吸附温度的升高而增大,验证

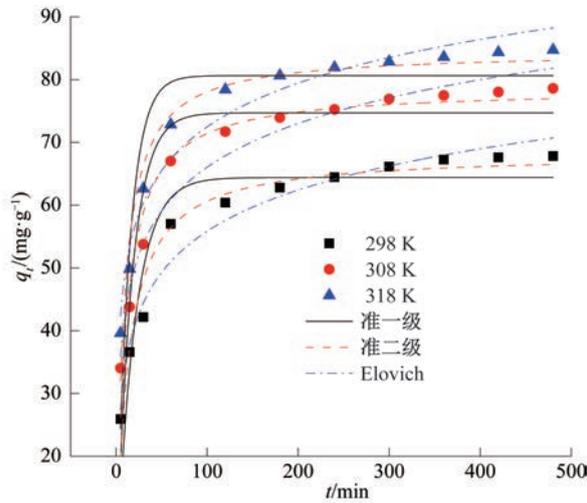


图5 玉米芯基活性炭吸附 PFX 的动力学模型拟合曲线图

Fig. 5 Regression curves for the adsorption of PFX on activated carbon

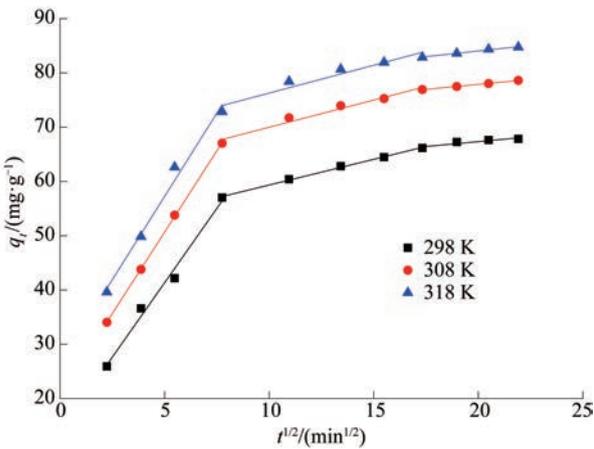


图6 玉米芯基活性炭吸附 PFX 的颗粒内扩散模型

Fig. 6 The intraparticle diffusion model for PFX adsorption on activated carbon

了该吸附过程为吸热过程。而准一级动力学模型的相关系数  $R^2$  均较小,表明准一级动力学模型不适用于描述玉米芯基活性炭对 PFX 的吸附过程。Elovich 模型的相关系数  $R^2$  均大于 0.95,  $\alpha$  值随吸附温度的升高而逐渐增大,但  $\beta$  值先减小后增大,没有一致的规律性,说明该模型不能用于描述整个吸附过程。

从图 6 可以看出,玉米芯基活性炭对 PFX 的吸附过程分为 3 个阶段,第一阶段是 PFX 从液相界膜扩散至玉米芯基活性炭表面,为膜扩散阶段;第二阶段是 PFX 从玉米芯基活性炭的表面向颗粒内部扩散,为颗粒内扩散阶段;第三阶段是 PFX 吸附平衡阶段。此外,每一条直线都不经过原点,说明颗粒内

表 6 玉米芯基活性炭吸附 PFX 的动力学参数表  
Table 6 Parameters of kinetic model for PFX adsorption on activated carbon

模型	参数	298 K	308 K	318 K
准一级动力学模型	$k_1$	0.049 6	0.059 8	0.072 1
	$q_{1,cal}$	64.41	74.71	80.64
	$R^2$	0.856 7	0.828 8	0.807 5
准二级动力学模型	$k_2 \times 10^3$	1.17	1.27	1.44
	$q_{exp}$	68.82	78.60	84.73
	$q_{2,cal}$	68.22	78.56	84.46
Elovich 模型	$R^2$	0.954 5	0.950 6	0.951 9
	$\alpha$	34.28	70.98	135.95
	$\beta$	0.105 5	0.099 3	0.099 5
颗粒内扩散模型	$R^2$	0.964 5	0.959 1	0.953 7
	$k_{i1}$	5.482 7	5.999 3	6.141 0
	$C_1$	13.93	20.66	26.54
	$R_1$	0.994 2	0.999 9	0.993 5
	$k_{i2}$	0.946 5	1.001 7	1.026 3
	$C_2$	49.88	59.96	66.01
	$R_2$	0.998 0	0.986 0	0.966 0
	$k_{i3}$	0.356 0	0.365 8	0.415 2
	$C_3$	60.21	70.56	75.72
$R_3$	0.941 0	0.999 0	0.993 0	

扩散不是唯一的速度控制步骤,PFX 吸附受颗粒内扩散和膜扩散共同影响。从表 6 可知,在同一温度下,3 个阶段的吸附速率常数逐步减少 ( $k_{i1} > k_{i2} > k_{i3}$ ),边界层常数逐步增加 ( $C_1 < C_2 < C_3$ ),说明膜扩散过程的吸附速率最快,扩散阻力最小,当 PFX 开始向颗粒内部扩散时,扩散阻力增大,扩散速率降低,吸附速率变慢。在同一阶段中,吸附速率常数和边界层常数均随着吸附温度的升高而增大,表明温度升高对吸附过程是有利的,即玉米芯基活性炭对 PFX 的吸附是吸热过程。

### 2.5 结构表征分析

利用溴化钾压片法对 PFX 和玉米芯基活性炭吸附 PFX 前后的红外光谱进行分析,结果如图 7 所示。从 PFX 的红外光谱图可知,1 484.72  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于苯环的特征吸收峰;1 626.77  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰归属于 PFX 分子中芳香环上 C=C 键的伸缩振动峰;1 736.89  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰归属于羧基中 C=O 伸缩振动峰;1 195.05  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰归属于 PFX 分子中 C—N 键的伸缩振动峰;974.81  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于=C—H 的变形振动峰。从玉米芯基活性炭的红外光谱图可以看出,3 439.81  $\text{cm}^{-1}$  处的宽峰

归属于 O—H 的伸缩振动峰或吸附水的 O—H 的伸缩振动峰<sup>[17]</sup>;  $1\ 603.62\ \text{cm}^{-1}$  处较弱的吸收峰归属于玉米芯基活性炭中 C=O 的伸缩振动峰;  $1\ 383.39\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于 N—H 弯曲振动峰<sup>[18]</sup>;  $1\ 108.07\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于 C—O 键的伸缩振动峰。对比玉米芯基活性炭吸附 PFX 前后的红外光谱图发现,吸附 PFX 后,一些特征峰发生了位移和强度变化,新增了  $1\ 479.94\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 195.05\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰,且  $1\ 713.75\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰强度变化表明玉米芯基活性炭表面已经成功地吸附了 PFX 分子。

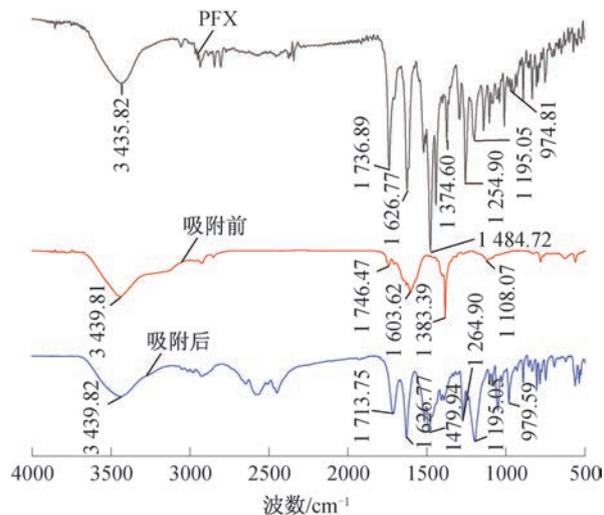


图7 PFX和玉米芯基活性炭吸附PFX前后的红外光谱图

Fig. 7 FT-IR spectra of PFX, activated carbon, and PFX adsorbed on activated carbon

### 3 结论

本文以农业废弃物玉米芯为原料,采用水蒸气活化法制备了玉米芯基活性炭(比表面积为  $801.51\ \text{m}^2/\text{g}$ ),并研究了其对水中PFX的吸附性能,得出如下结论。

1) 玉米芯基活性炭对PFX的最佳吸附条件为吸附时间  $382\ \text{min}$ ,吸附剂用量  $0.6\ \text{g/L}$ ,PFX溶液 pH 值  $3.76$ 。

2) 吸附热力学分析表明:吸附平衡数据符合 Langmuir 和 K-C 等温吸附模型,吸附温度为  $298\ \text{K}$ ,玉米芯基活性炭对PFX的最大单分子层吸附量为  $70.42\ \text{mg/g}$ 。

3) 吸附动力学分析表明:准二级动力学模型能更好地描述玉米芯基活性炭对PFX的吸附过程;玉

米芯基活性炭用于对PFX的吸附受膜扩散和颗粒内扩散联合控制,是自发的吸热过程。

利用以农业废弃物玉米芯为原料制备的活性炭,采用吸附法处理PFX废水,不仅能够实现玉米芯的有效利用,也为难降解的抗生素废水处理提供了一个新思路。

### 参考文献:

- [1] ZHANG C L, CUI S J, WANG Y. Adsorption removal of pefloxacin from water by halloysite nanotubes [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 23: 12–15.
- [2] ZHOU Y Y, HE Y Z, XIANG Y J, et al. Single and simultaneous adsorption of pefloxacin and Cu(II) ions from aqueous solutions by oxidized multiwalled carbon nanotube [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 646: 29–36.
- [3] YU J, VODYANIK M A, SMUGA-OTTO K, et al. Bacteria subsisting on antibiotics [J]. *Science*, 2007, 318(5858): 1917–1920.
- [4] YIP C, LEE A J. Gatifloxacin-induced hyperglycemia: A case report and summary of the current literature [J]. *Clinical Therapeutics*, 2006, 28(11): 1857–1866.
- [5] CHEN K, ZHOU J L. Occurrence and behavior of antibiotics in water and sediments from the Huangpu River, Shanghai, China [J]. *Chemosphere*, 2014, 95: 604–612.
- [6] CHEN J, LIU Y S, ZHANG J N, et al. Removal of antibiotics from piggery wastewater by biological aerated filter system: Treatment efficiency and biodegradation kinetics [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238: 70–77.
- [7] BELTRÁN F J, AGUINACO A, GARCÍA-ARAYA J F, et al. Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water [J]. *Water Research*, 2008, 42(14): 3799–3808.
- [8] LIU X C, YANG D X, ZHOU Y Y, et al. Electrocatalytic properties of N-doped graphite felt in electro-Fenton process and degradation mechanism of levofloxacin [J]. *Chemosphere*, 2017, 182: 306–315.

- [9] 姜鹏,李一兵,童雅婷,等. 氧化石墨烯负载零价纳米铁吸附水中环丙沙星的研究[J]. 环境科学学报,2016,36(7):2443-2450.
- [10] MALIK R, GOYAL A, YADAV S, et al. Functionalized magnetic nanomaterials for rapid and effective adsorptive removal of fluoroquinolones: Comprehensive experimental cum computational investigations[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 364: 621-634.
- [11] XIANG Y J, YANG X, XU Z Y, et al. Fabrication of sustainable manganese ferrite modified biochar from vinasse for enhanced adsorption of fluoroquinolone antibiotics: Effects and mechanisms[J]. Science of the Total Environment, 2020, 709:136079.
- [12] HAN X L, HE Y, ZHAO H H, et al. Optimization of preparation conditions of activated carbon from the residue of desilicated rice husk using response surface methodology[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2014, 31(10):1810-1817.
- [13] ZHANG X B, ZHANG Y C, NGO H H, et al. Characterization and sulfonamide antibiotics adsorption capacity of spent coffee grounds based biochar and hydrochar[J]. Science of the Total Environment, 2020, 716:137015.
- [14] ZHANG X Y, HAN X L, CHANG C, et al. Bisphenol S adsorption with activated carbon prepared from corncob: Optimization using response surface methodology[J]. International Journal of Chemical Engineer, 2020, 18(4):1-12.
- [15] YU X, HAN Z J, FANG S Q, et al. Optimized preparation of high value-added activated carbon and its adsorption properties for methylene blue [J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2019, 17(8):1-16.
- [16] HU Q S, LIU Y L, GU X Y, et al. Adsorption behavior and mechanism of different arsenic species on mesoporous  $MnFe_2O_4$  magnetic nanoparticles[J]. Chemosphere, 2017, 181:328-336.
- [17] 马志强,胥思勤,彭刚毅,等. 富里酸对金属Sb(III)的吸附作用研究[J]. 应用化工, 2020, 49(9):2190-2194.
- [18] HAMILTON A R, HUTCHEON G A, ROBERTS M, et al. Formulation and antibacterial profiles of clay-ciprofloxacin composites[J]. Applied Clay Science, 2014, 87:129-135.

## Response surface methodology for optimization of pefloxacin adsorption using activated carbon prepared from corncob

LU Feng<sup>1</sup>, NIU Yuanyuan<sup>2</sup>, GU Yuna<sup>2</sup>, HAN Xiuli<sup>2,3</sup>

1. Zhoukou Ecological Environment Monitoring Center of He'nan Province, Zhoukou 466000, China;

2. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

3. He'nan Center for Outstanding Overseas Scientists, Zhengzhou 450001, China

**Abstract:** Activated carbon prepared from agricultural wastes corncob by steam activation was investigated for the removal of pefloxacin (PFX) from aqueous solution. The results showed that the activated carbon prepared from corncob had well-developed microporous structure. The Box-Behnken design model of response surface methodology was used to optimize the optimal adsorption conditions: the amount of corncob-based activated carbon was 0.6 g/L, the adsorption time was 382 min, and the pH of the PFX solution was 3.76. The results showed that the Langmuir and Koble-Corrigan isothermal adsorption models could properly describe the adsorption behavior of PFX on activated carbon. The adsorption of PFX on activated carbon was a spontaneous, endothermic and increasing entropy process. The adsorption process of PFX on activated carbon was in accord with pseudo-second-order model. At 298 K, the maximum adsorption capacity of PFX on activated carbon was 70.42 mg/g, indicating that the corncob-based activated carbon was a promising candidate for the treatment of pefloxacin wastewater.

**Key words:** pefloxacin; activated carbon; response surface methodology; adsorption; corncob