### DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2016.10.2016022303

刘宇,郭会琴,颜流水,等.油茶籽壳炭微球及其改性物对水中全氟辛烷磺酸盐(PFOS)的吸附[J].环境化学,2016,35(10):2172-2182 LIU Yu, GUO Huiqin, YAN Liushui, et al. Adsorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) by carbon microspheres and their modified products prepared from *Camellia oleifera* seed shell[J].Environmental Chemistry,2016,35(10):2172-2182

# 油茶籽壳炭微球及其改性物对水中 全氟辛烷磺酸盐(PFOS)的吸附\*

刘 宇 郭会琴 颜流水\*\* 李可心 曾春城 马文天 毕晨阳

(南昌航空大学环境与化学工程学院,南昌,330063)

摘 要 基于废弃油茶籽壳制备了 4 种炭材料,并应用于对水中全氟辛烷磺酸盐(PFOS)的吸附性能研究.以油茶籽壳生物质为碳源,首先通过水热碳化法制备了胶质炭微球并进一步对炭微球分别进行了退火、KOH 浸渍扩孔和 KOH 研磨扩孔改性,然后将所制备的 4 种炭材料应用于水中 PFOS 的吸附去除,并对其吸附机理进行了探讨.吸附动力学结果表明,4 种炭材料对 PFOS 吸附均符合拟二级动力学模型(*R*<sup>2</sup>≥0.994),吸附平衡时间分别为 2 h、1 h、6 h和 2 h.溶液 pH 值对 KOH 研磨炭材料的吸附性能影响较小,而对其它 3 种材料影响较大,4 种炭材料对 PFOS 吸附的最佳 pH 值分别为 2—3、3、2、2—10.4 种炭材料对 PFOS 的吸附均符合 Langmuir 吸附模型(*R*<sup>2</sup>≥0.988),最大吸附量分别为 14.4、17.8、223.7、3658.9 mg·g<sup>-1</sup>.4 种炭材料对 PFOS 的吸附主要依赖静电作用和疏水作用.

关键词 油茶籽壳,炭微球,全氟辛烷磺酸盐(PFOS),吸附.

## Adsorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) by carbon microspheres and their modified products prepared from *Camellia oleifera* seed shell

LIU Yu GUO Huiqin YAN Liushui<sup>\*\*</sup> LI Kexin ZENG Chuncheng

MA Wentian BI Chenyang

(School of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang, 330063, China)

Abstract: Four types of biochar materials were prepared from the *Camellia oleifera* seed shell and applied in the adsorption removal of perfluotooctancesulfonate (PFOS) in aqueous solution. Firstly, the colloidal carbon microspheres were prepared from *Camellia oleifera* powder by hydrothermal carbonization. The synthesized carbon microspheres were then modified by annealing treatment, impregnating treatment with KOH solution and grinding activation treatment with KOH solid, respectively; and four different carbon materials were obtained. The adsorption properties of PFOS onto the four carbon materials were investigated and the corresponding adsorption mechanisms were studied. The adsorption kinetic results indicated that the PFOS adsorption onto these four adsorbents were all fitted with the pseudo-second-order model well ( $R^2 \ge 0.994$ ), and the adsorption reached

<sup>2016</sup>年2月23日收稿(Received: February 23, 2016).

<sup>\*</sup>国家自然科学基金(21165013,21366024,21665018)和江西省青年科学基金(20114BAB213016)资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (21165013, 21366024, 21665018) and Jiangxi Province Science Foundation for Youths (20114BAB213016).

<sup>\* \*</sup> 通讯联系人, Tel: 0391-83953373, E-mail: yanliushui@nchu.edu.cn

Corresponding author, Tel: Tel: 0391-83953373, E-mail: yanliushui@nchu.edu.cn

equilibrium with in 2 h, 1 h, 6 h and 2 h, respectively. Initial pH of the solution has little effect on PFOS adsorption onto the biochar obtained by KOH grinding treatment, but great effect on that of the other three biochar materials, and the optimum pH value for the four materials was 2—3, 3, 2 and 2—10, respectively. The Langmuir adsorption model described the experimental data of adsorption isotherms better than that Freundlich model ( $R^2 \ge 0.988$ ), with the maximum adsorption capacity of 14.4, 17.8, 223.7 and 3658.9 mg·g<sup>-1</sup>, respectively. The mechanistic studies suggested that the specific surface area was the primary factor affecting the adsorption process, and the adsorption process was mainly depended on the electrostatic force and hydrophobic effect between the adsorbent and PFOS.

Keywords: Camellia oleifera, carbon microspheres, perfluotooctanesulfonate (PFOS), adsorption.

全氟辛烷磺酸盐(PFOS)由于具有独特的化学稳定性、热稳定性和高表面活性,近年来作为表面活性剂、防火材料、机械润滑剂、地毯防污剂、聚合物添加剂等而被广泛应用于许多工业活动中<sup>[1-3]</sup>.研究表明,在水体、空气、沉积物、土壤和人类及野生动物的肝脏等诸多介质中均有 PFOS 检出<sup>[4-7]</sup>.作为一种新的持久性有机污染物,PFOS 具有遗传毒性、雄性生殖毒性、神经毒性、发育毒性和内分泌干扰等多种毒性,被认为是一类具有全身多脏器毒性的环境污染物<sup>[3,8]</sup>.因此,发展对环境中 PFOS 的有效去除技术受到科研工作者越来越多的关注<sup>[9-10]</sup>.

由于 F 原子的电负性极大,形成的 C—F 键键能大,致使 PFOS 异常稳定,使用传统的生物降解、氧化还原、光化学分解<sup>[11]</sup>和超声降解<sup>[12]</sup>等污水处理技术均难以对其有效去除.吸附法具有操作简单、能耗低和吸附剂可循环利用等特性,近年来,使用多种吸附剂如多壁碳纳米管<sup>[13]</sup>、活性炭<sup>[14]</sup>、树脂<sup>[15]</sup>、改性 硅胶<sup>[16]</sup>、沸石<sup>[17]</sup>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>颗粒<sup>[18]</sup>、改性蒙脱土<sup>[19]</sup>和壳聚糖<sup>[20]</sup>等吸附剂去除水中 PFOS 的研究均有报道. 其中活性炭由于具有传质速率相对较快、成本低廉且自身容易降解等优势而备受关注,将其作为 PFOS 的吸附去除剂,具有较大实际工业应用前景.但目前该方面研究中存在所制备碳材料对 PFOS 的吸附容 量有限<sup>[17]</sup>,且制备活性炭的原材料通常为煤等不可再生资源<sup>[14]</sup>等问题.因此,开发可再生的生物质资源 制备具有高吸附性能的活性炭并用以去除水中的 PFOS 具有较大意义.

油茶籽壳是油茶籽加工茶油后所得的副产物,我国南方地区产量丰富,其主要成分是纤维素、半纤 维素和木质素等成分.作为一种天然的生物质资源,目前相当一部分的油茶籽壳被采用弃置于自然环境 或露天焚烧等方式处理和处置,开发对其进行高值化利用的技术,既可减少环境污染,又避免了资源浪 费,具有重要意义.近年来,油茶农业副产品废弃物资源化利用已成为一个研究热点<sup>[21-22]</sup>.

本研究针对已报道的用于去除 PFOS 的活性炭吸附容量小和传质速率低等缺陷,以油茶籽壳为碳 源,采用水热碳化法制备了胶质炭微球并对其进行了一系列改性,将得到的4种生物质炭材料用于吸附 去除水中的 PFOS 有机污染物并对其吸附机理进行探讨.该研究结果一方面为该系列碳材料用于吸附去 除水中 PFOS 提供基础理论依据,另一方面也为废弃油茶籽壳生物质的高值化利用提供了新的途径.

### 1 实验部分(Experimental section)

### 1.1 试剂与仪器

油茶籽壳由江西绿海油脂有限公司提供,全氟辛烷磺酸(PFOS,40%)和乙酸铵(色谱纯,≥99%)购 置于 Sigma-Aldrich 公司,甲醇(色谱纯)购置于 TEDIA 公司.其它所用试剂均为分析纯,去离子水由 Millipore 系统制备.

实验所用仪器如下:EW-177 高速万能粉碎机(北京市光明医疗仪器有限公司),聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜(200 mL,济南恒化科技有限公司),DHG-9057A 电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科技仪器有限公司),Centrifuge5804 高速离心机(德国 Eppendorf 公司),SLQ1100-60 管式炉(上海升利测试仪器有限公司),1100 seriesLC/ion Trap MSD 高效液相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司),Nove2000e 比表面分析仪(美国康塔公司),JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜 SEM(日本电子公司),Nano-ZS90 Zetasizer

纳米粒度电位仪(英国马尔文仪器有限公司), Nicolet is5 傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Fisher Scientific).

1.2 实验方法

1.2.1 水热碳化法制备油茶籽壳炭微球及对炭微球的改性

准确称取一定量的油茶籽壳粉末(≤0.074 mm)与去离子水混合(料液比为1:30,g·mL<sup>-1</sup>),充分搅 拌溶胀后转至聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜内于230 ℃反应12 h,自然冷却至室温后弃掉上清液,收集 反应产物并使用乙醇和去离子水反复洗涤,最后将固体置于60 ℃真空干燥箱中干燥12 h 获得胶质炭 微球黑色粉末(记为水热炭球).

对水热炭球的改性处理方法如下:(1)在 Ar 气氛下,称取一定量水热炭球置于 650 ℃管式炉中退火 2 h 获得退火炭微球(记为退火炭球);(2)取一定量水热炭球在 Ar 气氛下于 350 ℃预活化 30 min,自然 降至室温后使用 30%的 KOH 溶液在固液比为 1:4(W/W, g/g)条件下浸泡 12 h,过滤后自然风干,继而 在 650 ℃管式炉中于 Ar 气氛下恒温保持 2 h,冷却至室温后取出固体,使用去离子水将产物洗至中性, 过滤后于 105 ℃烘箱中干燥即得 KOH 浸渍扩孔炭材料(记为 KOH 浸渍炭材料);(3)取一定量的水热 炭球以炭碱质量比为 1:4 (W/W, g/g)的条件下与 KOH 固体充分研磨,然后在管式炉中于 Ar 气氛下 650 ℃恒温保持 2 h,冷却至室温后用去离子水将产物洗至中性,真空干燥后即获得 KOH 研磨扩孔油茶 籽壳炭材料(记为 KOH 研磨炭材料).所有碳材料均密封后置于干燥器中备用.

1.2.2 PFOS 在 4 种炭材料上的吸附动力学实验

采用批量实验法研究了 PFOS 在 4 种炭材料上的吸附动力学性能.分别取 100 mL 浓度为 1、10、50、500 mg·L<sup>-1</sup>的 PFOS 溶液于 250 mL 的聚丙烯(PP)锥形瓶中,对应分别加入 25 mg 水热炭球、退火炭球、KOH 浸渍炭材料和 KOH 研磨炭材料后,将锥形瓶置于振荡器中于 25 ℃、150 r·min<sup>-1</sup>条件下平衡一定时间.在预设吸附时间点分别取混合样 1 mL 进行离心分离,取上清液用于测定溶液中 PFOS 的浓度.根据 差减法计算吸附前后 PFOS 的吸附量.无吸附剂对照实验表明,实验过程中因溶剂挥发和瓶壁吸附而造成的 PFOS 的浓度变化可忽略不计.所有实验均做两份平行,实验结果取平均值.

### 1.2.3 溶液 pH 值对 PFOS 的吸附影响

分别取 40 mL 浓度为 1、10、50、500 mg·L<sup>-1</sup>的 PFOS 溶液于 100 mL 的 PP 锥形瓶中,使用 0.1mol·L<sup>-1</sup> HCl 和 0.1mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液调节其 pH 值为 2—10,随后对应分别加入 10 mg 水热炭球、退火炭球、 KOH 浸渍炭材料和 KOH 研磨炭材料,将锥形瓶置于振荡器中于 25 ℃和 150 r·min<sup>-1</sup>条件下平衡吸附 24 h,取出 1 mL 样品离心,取其上清液用于测定溶液中 PFOS 浓度.根据差减法计算得到不同 pH 值下 PFOS 的吸附量.所有实验均做两份平行,实验结果取平均值.

1.2.4 PFOS 在 4 种炭材料上的吸附等温线实验

分别移取一系列 40 mL 浓度范围为 0.1—8 mg·L<sup>-1</sup>、1—50 mg·L<sup>-1</sup>、10—400 mg·L<sup>-1</sup>和 50—2000 mg·L<sup>-1</sup>的 PFOS 溶液于 100 mL 的 PP 锥形瓶中,使用 0.1 mol·L<sup>-1</sup>HCl 和 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液调 节其 pH 值为 3,随后对应分别加入 10 mg 水热炭球、退火炭球、KOH 浸渍炭材料和 KOH 研磨炭材料,然 后将锥形瓶置于振荡器中于 25 ℃和 150 r·min<sup>-1</sup>条件下平衡吸附 24 h,移取 1 mL 样品离心,取上清液用 于测定平衡时溶液中 PFOS 的浓度.根据差减法计算得到不同初始浓度下 PFOS 的吸附量.所有实验均 做两份平行,实验结果取平均值.

#### 1.2.5 材料表征

采用比表面分析仪(康塔 Nove 2000e,美国)测定水热炭球及其改性物的比表面积和孔径分布,场发射扫描电子显微镜 SEM(日本电子 JSM-6700F,日本)观察材料形貌及进行表面元素分析, Nano-ZS90 Zetasizer 纳米粒度电位仪(英国马尔文仪器有限公司)表征材料在不同 pH 值条件下表面电荷, Nicolet is5 傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Fisher Scientific)表征材料表面官能团. 1.2.6 分析方法

溶液中 PFOS 的浓度采用高效液相色谱-质谱联用法(HPLC-MS)测定.实验中所采用液相色谱条件 如下:色谱柱为 4.6 mm×250 mm Welch Ultimate XB-C18 柱(上海月旭科技股份有限公司),流动相为甲 醇和 5 mmol·L<sup>-1</sup>乙酸铵水溶液(90:10, V/V),流速为 1 mL·min<sup>-1</sup>,柱温为 25 ℃,进样量为 20 μL.质谱条

件:电喷雾离子源(ESI),负离子模式,毛细管电压 3500 V,雾化器压力 35 psi,干燥气流速 8 L·min<sup>-1</sup>,干燥气温度 350 ℃,扫描范围 m/z=400—600,MRM 监测模式,监测离子为 m/z=499.

### 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 材料表征

4 种炭材料的扫描电镜结果(SEM)如图 1 所示.由图 1 可知,水热炭球形貌规整,球表面光滑且氧含量较高,接近 30% (图 1a),经退火改性处理后材料仍然呈现为规整的球形,表面的含氧量下降至 7.84% (图 1b);KOH 浸渍处理后炭材料同样呈现为球形,但由于与碱反应,炭球的数量大大减少且产生了一部分无规则的碳碎片,球体表面变得粗糙,氧元素含量为 13.46% (图 1c);KOH 研磨炭材料呈现不规则 片状结构,表面未检测到氧元素(图 1d).





4 种炭材料的 BET 结果如图 2 和表 1 所示,水热炭球与退火炭球的吸附等温线形状相似,表明退火 改性处理未改变材料表面孔结构特性.水热炭球经过 KOH 扩孔后对氮气的吸附量显著增大,表明材料 的比表面积显著增大,与表 1 中比表面积数据结果一致,且 4 种材料的比表面积呈现逐渐升高趋势, KOH 研磨改性后所得炭材料比表面积最大,高达 2365.62 cm<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>.KOH 浸渍炭材料的吸附等温线具有 典型的迟滞环,为介孔材料结构.孔径分布结果显示,水热炭球经过 KOH 扩孔改性后出现大量尺寸小于 2 nm 的微孔.4 种材料的比表面积及其孔结构参数如表 1 所示.

4 种材料的 FTIR 结果如图 3 所示,由图 3 可知,水热炭球的 FTIR 吸收峰较为丰富,表明其表面可能含有较多官能团,分析可知,其在约 3100—3700 cm<sup>-1</sup>位置存在一个非常强的羟基伸缩振动吸收峰,表明其表面含有大量的—OH 官能团,在 2926 cm<sup>-1</sup>和 2853 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰可能分别来源于亚甲基—CH<sub>2</sub>的反对称伸缩振动和对称伸缩振动,而 1699 cm<sup>-1</sup>为 C == O 羰基伸缩振动,1605 cm<sup>-1</sup>和 1512 cm<sup>-1</sup>为芳香 环中 C == C 伸缩振动,1455 cm<sup>-1</sup>位置为 COO<sup>-</sup>基团对称伸缩振动,1270 cm<sup>-1</sup>为亚甲基—CH<sub>2</sub>面外摇摆振

动,1215 cm<sup>-1</sup>为 C—O—C 反对称伸缩振动,1031 cm<sup>-1</sup>为 C—O 伸缩振动;这些结果均表明水热炭球表面 含有丰富的含氧官能团结构.然而,退火炭球、KOH 浸渍炭材料和 KOH 研磨炭材料 FTIR 结果中未观察 到明显吸附峰,表明水热炭球经过改性后,其表面的含氧官能团大量减少.





Fig.2 Adsorption-desorption isotherms(a) and BJH pore-size distribution curves(b) of four carbon materials

表1 4 种炭材料的 BET 结构表征参数

	Table 1         BET parameters of the second se	four carbon materials	
炭材料	比表面积	孔体积	孔径
Carbon material	Specific surface area $S_{\text{BET}}/(\text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume $V_{\rm P}/({\rm cm}^3\cdot{\rm g}^{-1})$	Pore diameter $D_{\rm p}/{\rm nm}$
水热炭球	52.86	0.134	16.1
退火炭球	378.27	0.324	3.9/9.9
KOH 浸渍炭材料	1644.76	1.359	1.1/3.7/23.2
KOH 研磨炭材料	2365.62	1.278	1.5





### 2.2 PFOS 在 4 种炭材料上的吸附动力学

图 4 为 4 种炭材料对 PFOS 的吸附动力学曲线.结果显示,水热炭球和 KOH 研磨炭材料对 PFOS 的 吸附可在 2 h 左右达到快速的吸附平衡(图 4a 和 4d),退火炭球对 PFOS 的吸附则更为快速,达到吸附 平衡只需要 1 h 左右(图 4b).而 KOH 浸渍炭材料吸附 PFOS 表现为明显的快速吸附和慢速吸附相结合 的过程.在 40 min 时,KOH 浸渍炭材料吸附量可达平衡量的 70%,之后进入慢速吸附阶段,在 6 h 左右达 到吸附平衡(图 4c).



图 4 水热炭球(a)、退火炭球(b)、KOH 浸渍炭材料(c)和 KOH 研磨炭材料(d)对 PFOS 的吸附动力学曲线
 Fig.4 Sorption kinetics of PFOS on hydrothermal carbon microspheres(a), annealing carbon microspheres(b), KOH impregnated carbon materials(c) and KOH grinding carbon materials(d)

为进一步研究水热炭球及其改性物对 PFOS 吸附的吸附动力学,将动力学实验数据分别按拟一级动力学模型(式(1))和拟二级动力学模型(式(2))进行拟合,拟合参数见表 2.动力学模型公式如下:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303}$$
(1)

$$\frac{t}{q_{t}} = \frac{1}{k_{2}q_{e}^{2}} + \frac{t}{q_{e}}$$
(2)

式中, $q_e$ 为吸附平衡时的吸附量, $\operatorname{mg} \cdot \operatorname{g}^{-1}$ ; $q_t$ 为t时刻的吸附量, $\operatorname{mg} \cdot \operatorname{g}^{-1}$ ; $k_1$ 为一级速率常数, $\min^{-1}$ ; $k_2$ 为二 级速率常数, $\operatorname{L} \cdot \operatorname{mg}^{-1} \cdot \min^{-1}$ .

Table 2 Kinetic parameters of 1705 on the tested four carbon materials							
	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型 Pseudo-second-order kinetic model			
吸附剂 Absorbent	Pseudo-first-order kinetic model						
	$q_{ m eexp}/$	$q_{ m ecal}/$	$k_1 \swarrow$	$R^2$	$q_{ m e\ cal}/$	$k_2/$	$R^2$
	$(mg \cdot g^{-1})$	$(mg \cdot g^{-1})$	$\min^{-1}$		$(mg \cdot g^{-1})$	$(L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	
水热炭球	0.61	1.69	0.0379	0.9829	0.70	0.0917	0.9969
退火炭球	9.85	5.44	0.0474	0.7016	9.00	0.0810	0.9940
KOH 浸渍炭材料	116.85	15.06	0.0084	0.7414	109.00	0.0013	0.9975
KOH 研磨炭材料	997.20	577.22	0.0491	0.7503	917.43	0.0007	0.9943

表 2 4 种炭材料吸附 PFOS 的动力学模拟参数

motors of PEOS on the tested four corbon motorial

拟合数据结果显示,4 种炭材料对 PFOS 的吸附数据使用拟二级动力学模型拟合的线性相关系数 (*R*<sup>2</sup>)均明显优于拟一级动力学模型,且拟二级动力学模型的平衡吸附量计算值更加接近于实验值.因此,可推测 PFOS 在 4 种炭材料上的吸附更倾向于化学吸附过程.

进一步分析可知,由于退火处理过程主要是在高温下水热炭球表层的含氧官能团进一步碳化生成

气体从而致孔的过程,处理后材料的孔径分布及孔体积与水热炭球相差不大(图2,表1),但退火后材料的比表面积显著大于水热炭球,从而更加有利于 PFOS 在其表面的传质过程进行,因此,PFOS 在退火炭球上的吸附可在较短时间达到吸附平衡.然而,经过 KOH 研磨扩孔后,水热炭球的形貌发生改变,球状消失形成块状结构(图1),且材料表面产生了大量的尺寸约为1.5 nm 的微孔结构,比表面积显著增加至2365.62 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>(表1)且表面含氧官能团含量大量减少,导致 PFOS 在其表面的吸附机理发生改变,表现为先快速扩散然后慢速进入微孔与活性位点结合的过程,在2h 左右达到吸附平衡.水热炭球经过KOH 浸渍扩孔后,材料中呈现球状和不规则碳两种形貌结构(图1),孔的数量显著增加,同时还出现了微孔和不同尺寸大小的介孔结构(表1),表面孔隙结构变得多样化和复杂化,致使 PFOS 在其表面的吸附过程更为复杂,同样表现为快速扩散和慢速吸附相结合过程,整体吸附速率显著降低,吸附平衡时间较长,由改性前的2h 延长到约6h.

#### 2.3 溶液初始 pH 值对 PFOS 吸附的影响

溶液初始 pH 值对 PFOS 在 4 种炭材料上吸附的影响如图 5 所示.由图 5 可以看出,4 种炭材料在酸 性条件下对溶液中 PFOS 的吸附量较大,而随着 pH 值的增大,吸附量均呈现减小趋势.当溶液 pH 值从 3 增大到 6 时,水热炭球、退火炭球、KOH 浸渍炭材料、KOH 研磨炭材料吸附 PFOS 的吸附量分别降低 80.6%、73.4%、45%和 13.0%.其中水热炭球、退火炭球和 KOH 浸渍炭材料吸附 PFOS 受溶液 pH 值的影响较大,而 KOH 研磨炭材料吸附 PFOS 受溶液 pH 值影响相对较小.在实验条件下,4 种炭材料吸附 PFOS 的最佳 pH 值分别为 2—3、3、2、2—10.



图 5 溶液初始 pH 值对水热炭球(a)、退火炭球(b)、KOH 浸渍炭材料(c)和 KOH 研磨炭材料(d)吸附 PFOS 的影响
 Fig.5 Effect of initial pH on PFOS absorption on hydrothermal carbon microspheres(a), annealing carbon microspheres(b),
 KOH impregnated carbon materials(c) and KOH grinding carbon materials(d)

由于 PFOS 的 pk<sub>a</sub>值为-3.27<sup>[23]</sup>,为强电解质,PFOS 在实验 pH 值研究范围内均以阴离子形态存在. 因此,初始 pH 对吸附量的影响差别可从其对不同炭材料表面的所带电荷性质影响进行分析.由图 6 中 不同 pH 值下 4 种材料的 Zeta 电位结果可知,水热炭球、退火炭球、KOH 浸渍炭材料和 KOH 研磨炭材料 的等电点分别为 4.0、4.6、3.2 和 3.6.当溶液 pH 值分别小于各自等电点时,材料表面质子化而带正电荷, 由于静电引力作用,与阴离子形态存在的 PFOS 之间的作用力增强,结果表现为 4 种炭材料对 PFOS 具 有相对较高的吸附量.随着溶液 pH 值增大,材料表面的含氧官能团逐渐电离出 H<sup>+</sup>而呈现负电荷结构, 与以阴离子形态存在的 PFOS 形成静电排斥作用而导致吸附量降低.同时,碱性条件下,溶液中存在大量 OH<sup>-</sup>离子与溶液中的阴离子形态的 PFOS 竞争材料表面的吸附位点<sup>[24]</sup>,从而导致 4 种炭材料吸附剂对 PFOS 的吸附量显著下降.由上述分析结果推测,4 种炭材料吸附 PFOS 主要受比表面积和表面官能团两 个因素的影响.水热炭球经 KOH 研磨扩孔后,形貌发生变化,表面已检测不出氧元素(图1),且其红外 图谱(图3)显示其表面几乎不含有官能团,因此其对 PFOS 的吸附主要依赖于其比表面积,相较于其它 3 种炭材料表现为对溶液的酸碱度有较高的耐受性.



**图 6** 4 种炭材料在不同 pH 值下的 Zeta 电位



- 2.4 PFOS 在 4 种炭材料上的吸附等温线
  - 4 种炭材料对 PFOS 的吸附等温线如图 7 所示.



图 7 水热炭球(a)、退火炭球(b)、KOH 浸渍炭材料(c)和 KOH 研磨炭材料(d)对 PFOS 的吸附等温线 Fig.7 Adsorption isotherms of PFOS on hydrothermal carbon microspheres(a), annealing carbon microspheres(b), KOH impregnated carbon materials(c) and KOH grinding carbon materials(d)

分别采用线性 Langmuir 吸附模型(式 3)和 Freundlich 吸附模型(式 4)对 PFOS 的吸附等温线进行 拟合,相应的拟合参数列于表 3.

$$\frac{C_{\rm e}}{q_{\rm e}} = \frac{1}{k_{\rm L}q_{\rm max}} + \frac{C_{\rm e}}{q_{\rm max}}$$
(3)

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \tag{4}$$

式中, $C_e$ 为吸附平衡后溶液中 PFOS 的浓度, $mg \cdot L^{-1}$ ; $q_e$ 为平衡吸附量, $mg \cdot g^{-1}$ ; $q_{max}$ 是单分子吸附层最大 吸附量, $mg \cdot g^{-1}$ ; $K_L$ 为 Langmuir 常数, $L \cdot mg^{-1}$ ; $K_F$ 为 Freundlich 常数;n 为反应吸附强度的常数.

Table 3	Langmuir and Fre	eundlich model par	ameters of PFOS	adsorption on test	ed four carbon ma	terials
附剂 Absorbent	 Langmuir 模型 Langmuir model			 Freundlich 模型 Freundlich model		
	$Q_{ m max}$ /	$K_{\rm L}$	$R^2$	$K_{ m F}$	n	 P <sup>2</sup>
	$(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	$(L \cdot mg^{-1})$				Λ
水热炭球	14.4	1.8165	0.9880	7.9085	2.5969	0.9449
退火炭球	17.8	1.7839	0.9983	15.7615	36.4432	0.2760
KOH 浸渍炭材料	223.7	0.1004	0.9957	123.9849	9.9236	0.9148
KOH 研磨炭材料	3658.9	0.0033	0.9880	86.8889	1.9405	0.9690

表 3 4 种炭材料对 PFOS 吸附的 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数

从表 3 结果可以看出, Langmuir 吸附模型能较好地拟合 PFOS 在不同材料中的吸附等温线数据 (*R*<sup>2</sup>>0.98),表明 PFOS 在 4 种炭材料上的吸附更倾向于单层吸附.水热炭球通过退火处理后,比表面积 增大 7 倍左右(表 1),然而退火炭球对 PFOS 的吸附量只略微大于水热炭球,其原因可能为退火处理致 使材料比表面积增大同时也使材料的表面含氧官能团含量大量减少(图 3),因此使得基于比表面积和 静电作用力对吸附的影响作用相互抵消,致使材料对 PFOS 的吸附能力无明显提高.水热炭球经 KOH 浸 渍扩孔处理后,表面含氧量显著降低,但由于比表面积显著增大(表 1)且该因素处于主导作用而使 KOH 浸渍炭材料对 PFOS 的吸附量较水热炭球显著上升,增大至 223.7 mg·g<sup>-1</sup>.KOH 研磨扩孔使得水热 炭球完全变为不规则的多孔炭结构(图 1),其比表面积增高至 2365.62 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>(表 1),这种高比表面积和 材料表面的大量微孔结构使得材料表面活性位点剧增,致使其对 PFOS 的吸附能力显著加强,达 到3658.9 mg·g<sup>-1</sup>.

已报道的代表性的吸附剂对 PFOS 的吸附效果见表 4.由比较结果可明显看出,本研究中的 KOH 研磨扩孔炭材料的最大吸附量为 3658.9 mg·g<sup>-1</sup>,显著高于目前报道中各材料的吸附容量.

Table 4         The reported results for different adsorbents on the removal of PFOS in water					
吸附材料 Absorbent	最大吸附量 Adsorption capacity/ (mg·g <sup>-1</sup> )	参考文献 Reference	吸附材料 Absorbent	最大吸附量 Adsorption capacity/ (mg·g <sup>-1</sup> )	参考文献 Reference
颗粒活性炭(Filtrasorb400)	220	[ 15 ]	多孔氮化碳	454.55	[29]
颗粒活性炭(Filtrasorb300)	196.2	[17]	沸石	100	[17]
颗粒活性炭(Filtrasorb400)	211.6	[17]	针铁矿	0.2	[30]
颗粒活性炭(煤基)	199.06	[25]	勃姆石	0.3	[31]
颗粒活性炭(竹子)	1248.16	[14]	活性污泥	0.2	[2]
粉末活性炭	390.93	[26]	小球藻	353.69	[32]
粉末活性炭	559.52	[ 25 ]	藻渣	444.83	[32]
焦炭	140	[27]	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 纳米颗粒	3.9	[18]
玉米秆灰	600	[27]	壳聚糖小球	2960	[20]
碳纳米管	700	[27]	壳聚糖 PFOS 分子印迹	300	[33]
离子交换树脂	430	[15]	KOH 研磨炭材料	3658.9	本文
阴离子交换树脂	2700	[28]			

表4 已报道的用于吸附去除水体中 PFOS 的吸附剂及最大吸附量

2180

### 3 结论 (Conclusion)

(1)采用水热炭化法制备了基于油茶籽壳的炭微球材料,并对材料进行了3种不同方法的改性处理,应用于对水中PFOS的吸附研究.动力学研究结果表明,4种炭材料对PFOS的吸附均符合拟二级动力学模型(*R*<sup>2</sup>≥0.994),水热炭球和KOH研磨炭球对PFOS的吸附均能在2h左右达到吸附平衡,退火炭球需要约1h,而KOH浸渍炭材料则需要约6h.传质速率受材料表面官能团和比表面积影响较大.

(2)基于含氧官能团量的不同和比表面积及孔结构的差异,使得溶液酸碱性对 PFOS 在 4 种材料上的吸附主导因素不同.表现为溶液 pH 值对 KOH 研磨炭材料的吸附性能影响较小,而对其它 3 种材料影 响较大,4 种炭材料对 PFOS 吸附的最佳 pH 值分别为 2—3、3、2、2—10.

(3)4种材料对 PFOS 的吸附等温线数据均符合 Langmuir 吸附模型(*R*<sup>2</sup>≥0.988),其中 KOH 研磨炭 材料表现出对 PFOS 非常高的吸附容量(3658.9 mg·g<sup>-1</sup>),远高于目前文献报道中所采用其他炭材料或 树脂、壳聚糖等不同材料的吸附容量,且表现出较高的酸碱耐受度,在水中持久性有机污染物 PFOS 的 吸附去除领域将具有良好的应用前景.

#### 参考文献(References)

- YU J, LV L, LAN P, et al. Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 225-226: 99-106.
- [2] ZHOU Q, DENG S B, ZHANG Q Y, et al. Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated sludge [J]. Chemosphere, 2010, 81(4): 453-458.
- [3] GIESY J P, KANNNAN K. Peer peviewed: Perfluorochemical surfactants in the environment [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(7): 146A-152A.
- [4] ZHANG C J, YAN H, LI F, et al. Occurrence and fate of perfluorinated acids in two wastewater treatment plants in Shanghai, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(3): 1804-1811.
- [5] NAILE J E, KHIM J S, WANG T, et al. Perfluorinated compounds in water, sediment, soil and biota from estuarine and coastal areas of Korea [J]. Environmental Pollution, 2010, 158(5): 1237-1244.
- [6] SENTHILKUMAR K, OHI E, SAJWAN K, et al. Perfluorinated compounds in river water, river sediment, market fish, and wildlife samples from Japan [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2007, 79(4): 427-431.
- [7] VAN DE VIJVER K I, HOFF P T, VAN DONGEN W, et al. Exposure patterns of perfluorooctane sulfonate in aquatic invertebrates from the Western Scheldt estuary and the southern North Sea [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, 22(9): 2037-2041.
- [8] LOOS R, LOCORO G, HUBER T, et al. Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in the River Po watershed in N-Italy [J]. Chemosphere, 2008, 71(2): 306-313.
- [9] XU C M, CHEN H, JIANG F.Adsorption of perflourooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on polyaniline nanotubes
   [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 479: 60-67.
- [10] SCHAEFER C E, ANDAYA C, URTIAGA A, et al. Electrochemical treatment of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in groundwater impacted by aqueous film forming foams (AFFFs) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 295: 170-175.
- [11] JIN L, ZHANG P Y. Photochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in an anoxic alkaline solution by 185 nm vacuum ultraviolet [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 280: 241-247.
- [12] CAMPBELL T, HOFFMANN M R.Sonochemical degradation of perfluorinated surfactants: Power and multiple frequency effects [J].
   Separation and Purification Technology, 2015, 156, Part 3: 1019-1027.
- [13] DENG S B, BEI Y, LU X Y, et al. Effect of co-existing organic compounds on adsorption of perfluorinated compounds onto carbon nanotubes [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2015, 9(5): 784-792.
- [14] DENG S B, NIE Y, DU Z W, et al. Enhanced adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate by bamboo-derived granular activated carbon [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 282: 150-157.
- [15] CARTER K E, FARRELL J.Removal of perfluorooctane and perfluorobutane sulfonate from water via carbon adsorption and ion exchange
   [J]. Separation Science and Technology, 2010, 45(6): 762-767.
- [16] ZHOU Q, PAN G, ZHANG J. Effective sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on hexadecyltrimethylammonium bromide immobilized mesoporous SiO<sub>2</sub> hollow sphere [J]. Chemosphere, 2013, 90(9): 2461-2466.
- [17] OCHOA-HERRERA V, SIERRA-ALVAREZ R. Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge [J]. Chemosphere, 2008, 72(10): 1588-1593.

[18]	贾大伟,田秉晖,张国珍,等.Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 纳米磁性微粒对全氟辛烷磺酸盐的吸附 [J].环境工程学报,2012,6(2):389-392.
	JIA D D, TIAN B H, ZHANG G Z, et al. Adsorption of pernuorooctane sulfonate on Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> magnetic nanoparticles [J]. Chinese Journal of
	Environmental Engineering, 2012, 6(2): 389-392(in Chinese).
[19]	ZHOU Q, DEND S B, YU Q, et al. Sorption of perfluorooctane sulfonate on organo-montmorillonites [J]. Chemosphere, 2010, 78(6):
	688-694.
[20]	ZHANG Q Y, DENG S B, YU G, et al. Removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution by crosslinked chitosan beads: Sorption
	kinetics and uptake mechanism [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 2265-2271.
[21]	李云坤, 杜琳颖, 淦永鉴, 等. 油茶籽壳乙酸乙酯提取物对 HepG2 抗增殖作用及机制研究[J]. 基因组学与应用生物学, 2015, 34
	(11): 2299-2305.
	LIYK, DULY, GANYJ, er al. Anti-Proliferative effects of the ethyl acetate extract from shells of camellia oleifera on human
	hepatocellular carcinoma cells (HepG2) [J]. Genomics and Applied Biology, 2015, 34(11): 2299-2305(in Chinese).
[22]	沈骏,郑茜茜,吴晓琴,等.油茶蒲提取物活性部位对人前列腺增生 BPH-1 细胞的作用研究[J].现代食品科技,2015,31(7):
	6-11.
	SHEN J, ZHENG X X, WU X Q, er al. Effect of oil tea camellia extract on BPH-1 cells [J]. Modern Food Science and Technology,
	2015, 31(7): 6-11(in Chinese).
[23]	LI X N, CHEN S, QUAN X, et al. Enhanced adsorption of PFOA and PFOS on multiwalled carbon nanotubes under electrochemical
	assistance [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(19): 8498-8505.
[24]	闫婷婷, 江芳, 陈欢. 介孔氮化碳对水中全氟辛烷磺酸的吸附去除研究 [J]. 环境科学学报, 2014, 34(6): 1464-1472.
	YAN T T, JIANG F, CHEN H. Adsorptive removal of perfluorooctane sulfonate from water by mesoporous carbon nitride [J]. Acta
	Scientiate Circumstantiae, 2014, 34(6): 1464-1472(in Chinese).
[25]	YU Q, ZHANG R Q, Deng S B, et al. Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic
	and isotherm study [J]. Water Research, 2009, 43(4): 1150-1158.
[26]	LIANG X Q, GONDAL M A, CHANG X F, et al. Facile preparation of magnetic separable powdered-activated-carbon/Ni adsorbent and its
	application in removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) from aqueous solution [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part
	A, 2011, 46(13): 1482-1490.
[27]	CHEN X, XIA X H, WANG X L, et al. A comparative study on sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by chars, ash and carbon
	nanotubes [J]. Chemosphere, 2011, 83(10): 1313-1319.
[28]	DENG S B, YU Q, HUANG J, et al. Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: Effects of resin
	properties and solution chemistry [J]. Water Research, 2010, 44(18): 5188-5195.
[29]	YAN T T, CHEN H, WANG X, et al. Adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on mesoporous carbon nitride [J]. RSC Advances,
	2013, 3(44): 22480-22489.
[30]	TANG C Y, SHIANG FU Q, GAO D, et al. Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctane sulfonate onto mineral surfaces
	[J]. Water Research, 2010, 44(8): 2654-2662.
[31]	WANG F, LIU C S, SHIH K.Adsorption behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on boehmite [J].
	Chemosphere, 2012, 89(8): 1009-1014.
[32]	栾萱,周琴,毕磊,等.全氟辛烷磺酸盐(PFOS)在藻渣/小球藻上的吸附行为及机理 [J].环境工程学报,2014,8(3):897-902.
	LUAN X, ZHOU Q, BI L, et al. Sorption behavior and mechanism of perfluorooctanesulfonate(PFOS) on Chlorella and Chlorella residues
	[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(3): 897-902(in Chinese).
[33]	YU Q, DENG S B, YU G. Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution using chitosan-based molecularly imprinted
	polymer adsorbents [J]. Water Research, 2008, 42(12): 3089-3097.