

引用格式:梁耐思,曾悦,陈小丽,等.牡蛎壳改性蓝藻生物炭对水中四环素的吸附性能研究[J].福建农林大学学报(自然科学版),2025,54(2):238-249.

LIANG N S, ZENG Y, CHEN X L, et al. Adsorption performance of tetracycline in water by cyanobacterial biochar modified with oyster shells[J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition), 2025,54(2):238-249.

牡蛎壳改性蓝藻生物炭对水中四环素的 吸附性能

梁耐思,曾悦,陈小丽,李进
(广东海洋大学化学与环境学院,广东 湛江 524088)

摘要:【目的】通过制备牡蛎壳改性蓝藻生物炭(oyster shell-modified cyanobacterial biochar, CaBC)去除水体中的四环素(tetracycline, TC),探讨 CaBC 在水中的吸附性能,为水体抗生素污染治理提供依据。【方法】以蓝藻为原料,使用 400 °C 煅烧的牡蛎壳作为钙源,通过水热合成法制备 CaBC,用于去除水溶液中的 TC。利用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线衍射(XRD)及比表面积测定法对改性前后的生物炭进行表征分析。【结果】CaBC 具有明显增多的表面官能团,更大的比表面积和孔体积及更小的粒径。FTIR 和 XRD 表征结果表明,生物炭(biochar, BC)成功负载了牡蛎壳。与 BC 相比,CaBC 去除率提高了 22.8%。在 TC 初始质量浓度为 80 mg · L⁻¹、CaBC 投加量为 1.25 g · L⁻¹、pH=9.0 的条件下,CaBC 对 TC 的去除率达到 87.15%。Langmuir 模型拟合结果表明,随着 TC 初始溶液浓度的增加,CaBC 的吸附能力增强。动力学试验表明,CaBC 对 TC 的吸附行为符合准二级动力学模型,表明吸附过程为单分子层的化学吸附。研究表明,CaBC 通过孔隙填充、 π - π 相互作用及静电引力实现对 TC 的高效吸附。经过 5 次吸附—解吸循环后,去除率仍保持在 51.83%,证明其具有较高的吸附效率和稳定性。【结论】CaBC 在去除水体中的 TC 方面表现出优异的吸附性能,其高效性和稳定性显示了其在 TC 污染水体中的广阔应用前景。

关键词: 蓝藻; 生物炭; 牡蛎壳; 吸附; 四环素

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1671-5470(2025)02-0238-12

DOI: 10.13323/j.cnki.j.fafu(nat.sci.).202406045



开放科学(资源服务)
标识码(OSID)

Adsorption performance of tetracycline in water by cyanobacterial biochar modified with oyster shells

LIANG Naisi, ZENG Yue, CHEN Xiaoli, LI Jin

(School of Chemistry and Environment, Guangdong Ocean University, Zhanjiang, Guangdong 524088, China)

Abstract: 【Objective】The adsorption performance of oyster shell-modified cyanobacterial biochar (CaBC) in removing tetracycline (TC) pollution in water was evaluated to provide a basis for the abatement of antibiotic pollution in water bodies. 【Method】CaBC was prepared by hydrothermal synthesis using cyanobacteria as the raw material and oyster shells calcined at 400 °C as the calcium source for the removal of TC from aqueous solutions. The biochar was characterized and analyzed before and after modification by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and specific surface area measurement. 【Result】The modified CaBC had significantly more surface functional groups, larger specific surface area, pore volume and smaller particle size, and the initial biochar (BC) was successfully loaded with oyster shells by FTIR and XRD characterizations. The removal performance of modified CaBC was increased by 22.8% compared to BC, and the removal of TC by CaBC reached 87.15% at an initial TC concentration of 80 mg · L⁻¹, a CaBC dosage of 1.25 g · L⁻¹, and pH=9.0. Langmuir model fitting results showed that the adsorption capacity of CaBC was enhanced with the increased initial concentration of TC solution. Ki-

收稿日期:2024-06-26 修回日期:2024-09-04

基金项目:广东省科学技术厅-2020 年广东省科技专项资金竞争性分配项目(2020A03019);2022 年“冲补强”省财政专项(080503122202)。

通信作者:李进(1985—),男,副教授,博士。研究方向:环境科学。Email:gdoujinli@gdou.edu.cn。

netic tests showed that the adsorption behavior of CaBC on TC was in accordance with the quasi-secondary kinetic model, indicating that the adsorption process was chemisorption in a monomolecular layer. It was further shown that CaBC realized the efficient adsorption of TC through pore filling, π - π interaction and electrostatic attraction. After 5 adsorption-desorption cycles, the removal rate remained at 51.83%, which proved its high adsorption efficiency and stability. 【Conclusion】CaBC showed excellent adsorption performance in removing TC from water bodies, and its high efficiency and stability indicated its good application prospect in TC-polluted water bodies.

Key words: cyanobacteria; biochar; oyster shell; adsorption; tetracycline

随着广谱抗菌药物的不断发展,抗生素在治疗人类和动物传染病方面得到了广泛应用,并取得了显著的临床效果^[1-2]。然而,由于抗生素的过度使用和滥用,它们在河流、湖泊和地下水中被检测到^[3-4]。其中,四环素(tetracycline, TC)作为一种常用药物,被广泛用于人类和动物的感染治疗^[5-7]。由于TC难以降解并容易长期积累,其在水体中的残留问题日益严重,特别是在地表水中。这不仅对人类健康构成潜在威胁,还对环境产生负面影响^[8]。因此,迫切需要一种有效的技术去除废水中的TC。

吸附是影响抗生素在水生环境中迁移转化的一种重要机制,并被认为是一种经济、可行的去除抗生素方法^[9]。在各种吸附剂中,生物炭(biochar, BC)是在有限氧气条件下热解各种生物质和固体废物制备而成的。由于BC生产成本低且原料可再生,已被广泛用于处理有机和无机污染物,包括TC。然而,由于BC的表面积有限且缺乏吸附TC的活性位点,其对TC的吸附能力有限^[10]。

为了克服BC在吸附TC方面的局限性,研究者们积极探索表面改性或活化生物炭的方法。以往的研究多集中于制备金属改性BC以吸附磷或染料等污染物,但对其吸附TC的研究较少。然而,利用氢氧化钠(NaOH)、氯化铁(FeCl_3)、氯化锌(ZnCl_2)以及热活化等方法制备的改性BC已被用于水中TC的吸附。关于钙改性生物炭去除TC的报道较少^[11-12]。因此,了解TC与钙改性BC之间的相互作用,并评估钙改性BC对TC的协同吸附性能具有重要意义。

牡蛎壳的主要成分是碳酸钙(CaCO_3)^[13],主要产自中国沿海地区,常被用作补钙原料^[14-15]。随着牡蛎养殖业的快速发展,牡蛎壳的产量巨大且资源利用率低。这些贝壳作为渔业废弃物,常被随意丢弃在露天垃圾场或沿海水域,导致严重的环境问题,如土壤和水体的钙盐积累,破坏生态平

衡^[16]。同时,蓝藻是水环境富营养化的结果^[17-18],在适宜的环境条件下迅速繁殖,形成大规模的有害藻华。这不仅使水体变得浑浊,降低光照穿透力,还会产生多种有毒物质,如微囊藻毒素,消耗水中的溶解氧,导致缺氧现象,严重威胁水生生物的生存,并通过食物链影响人类健康。

针对上述环境问题,本研究以400℃煅烧过的牡蛎壳为钙源,以蓝藻为原材料,通过水热合成法制备牡蛎壳改性蓝藻生物炭(oyster shell-modified cyanobacterial biochar, CaBC),研究吸附剂的投加量、溶液pH、溶液初始浓度、吸附时间等因素对TC吸附效果的影响。通过扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)及比表面积测定法(brunauer-emmett-teller method, BET),分析CaBC对TC的吸附能力,还应用动力学模型、等温吸附模型探究CaBC对水体中TC的吸附机理,为利用CaBC去除水体中的TC提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

试剂:TC、盐酸、氢氧化钠试剂购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,均为分析纯。牡蛎壳取自广东省湛江市东海岛某牡蛎养殖场,蓝藻购自西安圣青生物有限公司。试验所用水均为纯净水。

仪器:紫外分光光度计(美谱达UV-1100,上海美谱达仪器有限公司)、pH计(PHS-25,上海仪电科学仪器股份有限公司)、恒温振荡器(国华HY-8,常州国华电器有限公司)、烘箱(一恒HG-9245A,上海一恒科学仪器有限公司)、赛默飞场发射扫描电子显微镜[inspect F50,铂悦仪器(上海)有限公司],傅里叶变换红外光谱仪(avatar360, USA),X射线衍射仪(rigakusmartLab SE),全自动比表面积及孔隙度分析仪(麦克ASAP2460)。

1.2 BC、CaBC 制备

将蓝藻用纯净水清洗干净,置于 60 ℃ 干燥至恒质量后粉碎,并过 60 目筛,密封备用。称取 5.0 g 蓝藻生物质,加入装有 100 mL 纯净水的烧杯中,搅拌均匀后转移至反应釜,在 200 ℃ 条件下进行水热反应 12 h。反应结束后,冷却至室温,用 0.45 μm 滤膜过滤,将滤渣在 60 ℃ 下干燥至恒质量,即为 BC,密封备用。

CaBC 的制备:用自来水多次冲洗牡蛎壳以去除杂质,再用纯净水冲洗 2~3 次,在 80 ℃ 下干燥至恒质量后,将牡蛎壳锤碎成小块(1~3 cm),并在 400 ℃ 的马弗炉中煅烧 3 h。冷却后,将牡蛎壳研磨成粉末,并过 60 目筛,将所得牡蛎壳粉储存在密封袋中。称取 2.0 g BC 和 1.0 g 牡蛎壳粉,加入 100 mL 纯净水中搅拌均匀,在磁性搅拌器下旋转搅拌 12 h。将混合物转移至反应釜中,在 200 ℃ 下水热反应 12 h,取出待其冷却、过滤,并在 70 ℃ 下干燥至恒质量,得到的粉末即为 CaBC。

1.3 BC 表征分析

通过 SEM 观察样品表面形貌,分析 BC 和 CaBC 的微观结构;利用透射钾溴片法对 BC 和 CaBC 吸附 TC 前后的样品进行红外光谱分析,波数 4 000~400 cm⁻¹,光学分辨率为 4 cm⁻¹;利用 XRD 分析 BC 和 CaBC 吸附 TC 前后的晶体结构,扫描范围 2θ=5°~80°,激发波长 λ=0.15 nm,扫描速度为 5°·min⁻¹;通过氮气吸附-脱附法对 BC 和 CaBC 的总比表面积、总孔容和孔径进行分析,脱气温度为 200 ℃,时间为 12 h。

1.4 批量吸附试验

在批量吸附试验中,将 0.05 g 的 CaBC 分散在 40 mL 的 TC(80 mg·L⁻¹)溶液中,所得混合物置于 100 mL 的锥形瓶中,在恒温振荡器(120 r·min⁻¹)中振荡吸附,0~24 h 取样测量光密度并计算 *t* 时刻的 TC 质量浓度,为确保密封,在锥形瓶的瓶口配置瓶盖。主要考察 BC 改性前后、溶液 pH、牡蛎壳粉、CaBC 投加量对 TC 吸附性能的影响。所有试验设置 3 组平行。

取 3 mL 样品过 0.45 μm 水系滤膜,使用紫外可见分光光度计在 λ=355 nm 处测量滤液光密度并计算 *t* 时刻的 TC 质量浓度。通过平衡吸附量(equilibrium adsorption capacity, *q_e*)和去除率(re-

moval rate, *R*) 评估 CaBC 对 TC 的吸附性能。*q_e* 和 *R* 的计算公式如式(1)和式(2)所示^[19]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:*C₀* 表示 TC 的初始质量浓度(mg·L⁻¹);*C_t* 表示 TC 吸附平衡时的质量浓度(mg·L⁻¹);*V* 表示加入的 TC 溶液的体积(L);*m* 表示吸附剂投加量(g)。

1.5 吸附动力学试验

将 50 mg 的 CaBC 分散在装有体积为 40 mL,质量浓度分别为 50、60、80 mg·L⁻¹ 的 TC 溶液的锥形瓶中,将所得混合物在恒温振荡器(120 r·min⁻¹)中振荡吸附,并在预设的时间间隔(0~24 h)内取样,测量并计算 TC 的质量浓度。以上试验均在室温 30 ℃ 下进行,设置 3 组平行试验。结果通过准一级动力学和准二级动力学模型进行拟合,其模型公式分别如式(3)和(4)所示^[20]:

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

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

式中:*q_e* 和 *q_t* 分别表示 CaBC 吸附 TC 平衡时和 *t* 时刻的吸附量(mg·g⁻¹);*t* 为吸附时间(min);*k₁* 和 *k₂* 分别为准一级动力学反应速率常数(min⁻¹)和准二级动力学反应速率常数(g·mg⁻¹·min⁻¹)。

1.6 吸附等温线试验

在 100 mL 的锥形瓶中,依次加入 50 mg 的 CaBC 和 40 mL 的 TC 溶液(50~100 mg·L⁻¹),在恒温振荡器中分别以 30、40、50 ℃ 振荡吸附 24 h,设置 3 组平行试验。试验结果通过 Langmuir 和 Freundlich 模型进行线性拟合,其模型公式分别如式(5)和式(6)所示^[21]:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^{(1/n)} \quad (6)$$

式中:*C_e* 表示吸附平衡时 TC 的质量浓度(mg·L⁻¹);*q_e* 和 *q_{max}* 分别为平衡吸附量和最大理论吸附量(mg·g⁻¹);*K_L* 和 *K_F* 分别表示 Langmuir 和 Freundlich 常数;*n* 为经验常数。

2 结果与分析

2.1 BC、CaBC 的表征分析

2.1.1 SEM 分析 利用 SEM 对 BC、CaBC 的表面形态进行表征分析。图 1A 和 B 是 BC 的表面形态特征。从图 1A 的 500 μm 尺度下可以看出,BC 的孔隙结构较少,表面较为光滑且致密,整体结构较为完整;放大至 10 μm 的图 1B 进一步确认了这种光滑的表面特征,虽然局部有微小颗粒,但其整体表面积相对较小,孔隙不明显,表明 BC 的吸附性

能有限。图 1C 和 D 显示了牡蛎壳处理后的 CaBC 的表面形态。从图 1C 的 100 μm 尺度下可以看到,CaBC 的结构更加疏松,表面有大量片状物质,孔隙结构较为发达。进一步放大至 10 μm 的图 1D , CaBC 表面存在大量细小颗粒和白色聚集体,表面粗糙,表明牡蛎壳改性处理成功,片状和颗粒状结构的增多显著提高了比表面积。这种粗糙、多孔的结构增加了吸附位点^[22],有利于提升 CaBC 的吸附能力。

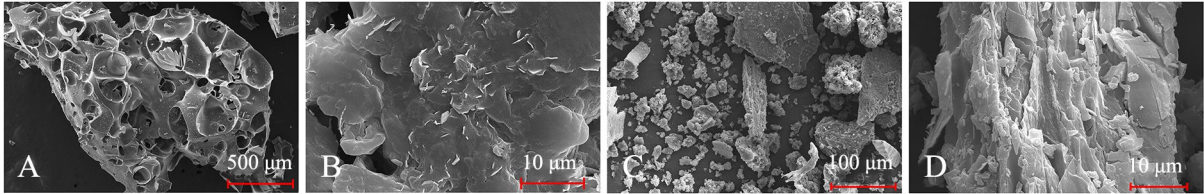


图 1 BC(A, B) 和 CaBC(C, D) 的 SEM 分析

Fig.1 SEM images of BC (A, B) and CaBC (C, D)

2.1.2 BET 分析 图 2 分别显示了 BC 及 CaBC 的 N_2 吸附—脱附等温线和孔径分布曲线。BC 和 CaBC 的吸附—脱附等温线被归类为类型 IV (图 2A、2C), 吸附量在低压段平缓增加, N_2 分子以单层

和多层的方式吸附在介孔内表面。CaBC 材料中的微孔较小,大部分孔径为 1~16 nm,这说明 CaBC 复合材料是一种介孔材料。

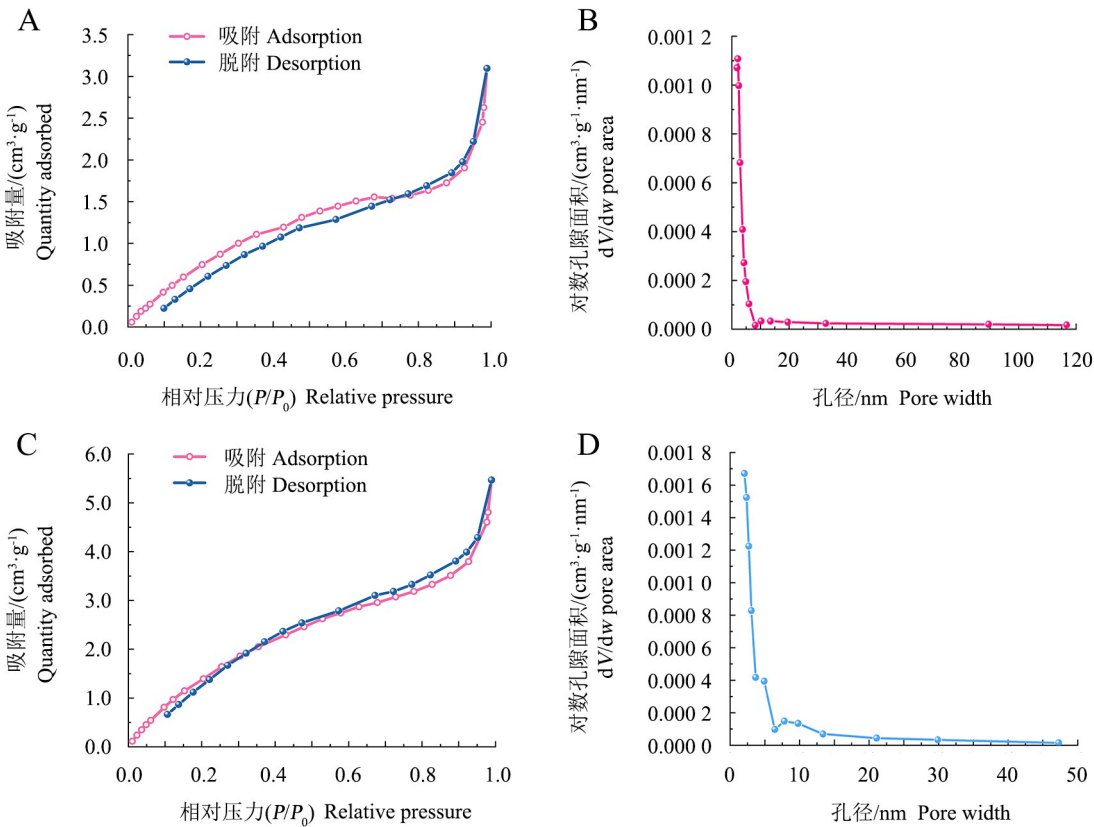


图 2 BC(A、B) 和 CaBC(C、D) 的比表面积及孔隙分布

Fig.2 Specific surface area and pore distribution of BC (A,B) and CaBC (C,D)

CaBC 比 BC 的比表面积、总孔容及微孔孔容分别增加 $3.264\ 5\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $3.665 \times 10^{-3}\ \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.853\ \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径减小了 $0.474\ 6\ \text{nm}$,表明

微孔结构的形成(表 1)。因此,CaBC 表面积更大,孔隙结构更加丰富,内部增加的微孔结构形成了多孔结构,为吸附提供更多吸附位点^[23-24]。

表 1 BC、CaBC 样品的表面特性参数

Table 1 Surface characteristic parameters of BC and CaBC samples

材料 Material	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) Specific surface area	总孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) Total pore volume	微孔孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) Micropore volume	平均孔容/nm Average pore volum
BC	4.293 8	4.789×10^{-3}	1.922×10^{-3}	5.945 0
CaBC	7.558 3	8.454×10^{-3}	2.775×10^{-3}	5.470 4

2.1.3 FTIR 分析 图 3 显示,BC 的光谱在 $3\ 677\ \text{cm}^{-1}$ 处表现出强烈的羟基(—OH)伸缩振动峰。此外, $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 852\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰则与脂肪族 C—H 伸缩振动相关^[25], $1\ 413\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰可能由于 C=O 或 C=C 振动引起,此吸收峰的出现可能表明样品中存在 CaCO_3 的参与, $1\ 078$ 、 $879\ \text{cm}^{-1}$ 的峰与碳酸盐或硅氧键(Si—O)振动有关。CaBC 的光谱特征与 BC 相似,但在 $879\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 078\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰明显增强,表明牡蛎壳中的 CaCO_3 改引入了 CO_3^{2-} 的特征吸收峰。吸附 TC 后,CaBC 的光谱发生明显变化,在 $1\ 672\ \text{cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰,可能与 C=O 键的伸缩振动或样品中官能团与 TC 反应后形成的新结构有关。同时, $3\ 677\ \text{cm}^{-1}$ 处的羟基吸收峰强度显著减弱,表明 TC 吸附过程中可能发生了脱水或羟基与 TC 反应。脂肪族 C—H 吸收峰($2\ 920$ 、 $2\ 852\ \text{cm}^{-1}$)基本保持不变,表明碳氢结构较为稳定,但在 $1\ 015\ \text{cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰,说明 Si—O 或 C—O 键的化学环境发生了变化,进一步证明了吸附 TC 对 CaBC 无机成分和结构的显著影响。因此,CaBC 主要通过离子交换、氢键和配位作用及静电吸引的协同作用增强对 TC 的吸附性能^[26]。

2.1.4 XRD 分析 BC 不含有尖锐的衍射峰(图 4)。在 2θ 为 24.69° 、 31.05° 、 41.07° 和 44.8° 的位置,衍射信号分别对应于 CaCO_3 的(012)、(104)、(11-3)、(202)晶面, 37.69° 的衍射信号对应于 CaO 的(110)晶面, 49.1° 和 50.2° 的衍射信号分别对应 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的(018)和(11-6)晶面,这些特征衍射峰与 Dampang et al^[25]的结果一致。与标准卡片(pdf# 70-0095)对比,牡蛎壳的主要结晶物质是 CaCO_3 、CaO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,进一步证实 CaBC 制备成功。吸附 TC 后,CaBC 的各个晶面衍射峰强度均减弱。这可能是由于 TC 与 Ca^{2+} 相互作用所致。 Ca^{2+} 在去除 TC 中具有关键作用。一方面, Ca^{2+} 与 TC 中的羧基和酚羟基等官能团形成稳定的络合物,生成不溶性的钙-四环素络合物,从而通过沉淀作用降低溶液中 TC 的质量浓度;另一方面, Ca^{2+} 可能通过离子交换或静电吸引,与 TC 发生协同作用,增强吸附效果。这些相互作用导致 CaBC 晶面结构发生变化,表现为 XRD 衍射峰强度的减弱。

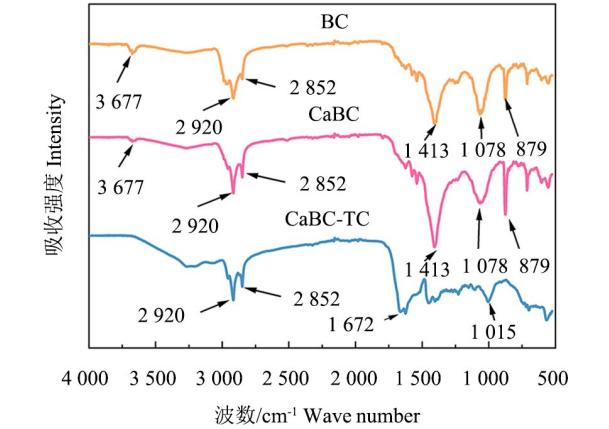
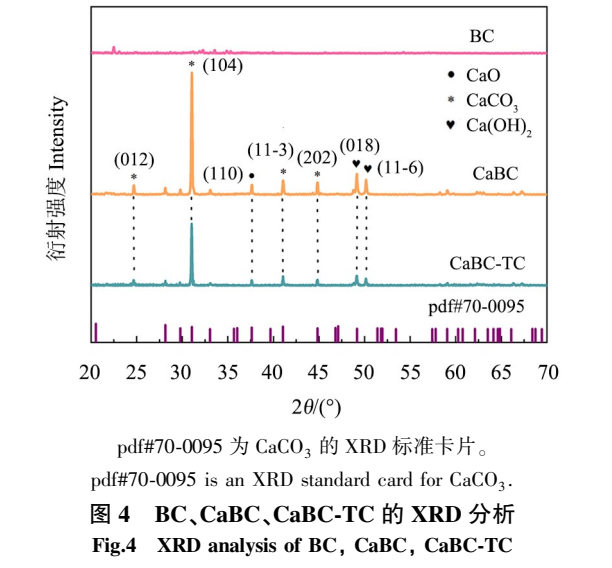


图 3 BC、CaBC、CaBC-TC 的 FTIR
Fig.3 FTIR of BC、CaBC、CaBC-TC



pdf#70-0095 为 CaCO_3 的 XRD 标准卡片。
pdf#70-0095 is an XRD standard card for CaCO_3 .

图 4 BC、CaBC、CaBC-TC 的 XRD 分析
Fig.4 XRD analysis of BC, CaBC, CaBC-TC

2.2 吸附特性分析

2.2.1 BC、牡蛎壳粉、CaBC 对 TC 的吸附性能 图

5 显示,BC 吸附量仅为 $4.11\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,去除率为 12.83%;牡蛎壳粉的吸附量为 $18.02\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,去除率为 56.33%;CaBC 吸附量达到 $25.68\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,去除率为 79.13%。与 BC 相比,CaBC 的吸附量增加了 $21.57\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,去除率提高了 66.3%。通过对 BC、CaBC 的 SEM、BET 分析可知,CaBC 具有更粗糙的表面、更大的比表面积和更丰富的孔隙结构,这些特征提供了更多的吸附位点,增强了对 TC 的吸附能力。此外,牡蛎壳粉中的 Ca^{2+} 可能与 TC 分子形成络合物或沉淀,进一步促进了 TC 的去除。虽然 CaBC 的吸附性能弱于某些高效改性生物炭材料(维生素 B6 修饰生物炭),但其结合了 BC 与牡蛎壳粉的双重优势,仍展现出较为优异的吸附效

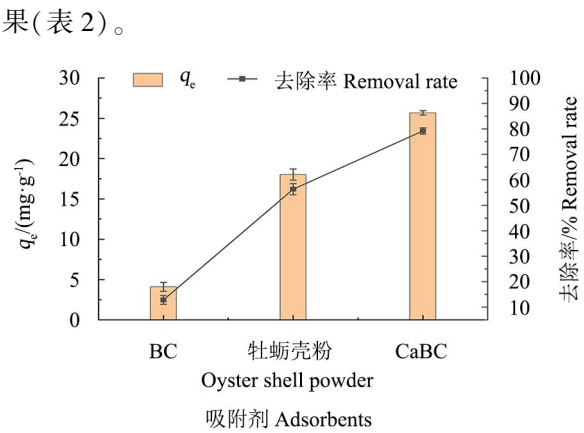


图 5 BC、牡蛎壳粉及 CaBC 对 TC 的吸附效果
Fig.5 Adsorption effect of BC, oyster shell powder and CaBC on TC

表 2 各种改性生物炭吸附材料对 TC 的最大吸附量

Table 2 Maximum adsorption capacity of various modified biochar adsorbent materials on TC

材料 Material	最大吸附量 (q_m)/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) Maximum adsorption capacity	参考文献 References
杨木生物炭 Poplar Biochar	4.30	[27]
稻草生物炭 Rice straw biochar	11.83	[28]
食物和园艺废料制得的生物炭 Biochar from food and horticultural wastes	15.52	[29]
负载 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒的磁性多孔碳 Magnetic porous carbon loaded with $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles	25.40	[30]
火炬松生物炭 Torch pine biochar	29.42	[10]
维生素 B6 修饰的生物炭 Vitamin B6 modified biochar	76.90	[31]
CaBC	25.68	本研究 This study

2.2.2 CaBC 投加量对 TC 吸附性能的影响 吸附剂的投加量对于吸附效果至关重要,需要研究如何在节约成本的同时实现最佳吸附效果。如图 6 所示,在 TC 的初始质量浓度为 $80\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶液体积为 40 mL 时,CaBC 的投加量为 0.02~0.08 g。随着投加量从 0.02 g 增加至 0.05 g,CaBC 对 TC 的平衡吸附量和去除率显著增加。在投加量为 0.05 g 时,去除率达到最高,为 87.49%,平衡吸附量为 $60.00\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。适量增加 CaBC 可以提供更多的活性吸附位点,TC 占据这些位点形成表面复合物,从而显著提高去除率。然而,当 CaBC 投加量从 0.06 g 增加至 0.08 g 时,CaBC 对 TC 的平衡吸附量和去除率显著降低,可能是由于过量的 CaBC 导致吸附位点之间的竞争,使得 TC 分子无法充分占据吸附位点,降低了平衡吸附量和去除率。在投加量为 0.08 g 时,去除率为 49.63%,平衡吸附量为 $22.56\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,相较于 0.05 g 的投加量,去除率降低了 37.86%,平衡吸附量减少了 $37.44\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此,兼顾经济效益

和吸附效果,建议后续研究选择 0.05 g ($1.25\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 作为 CaBC 的最佳投加量。

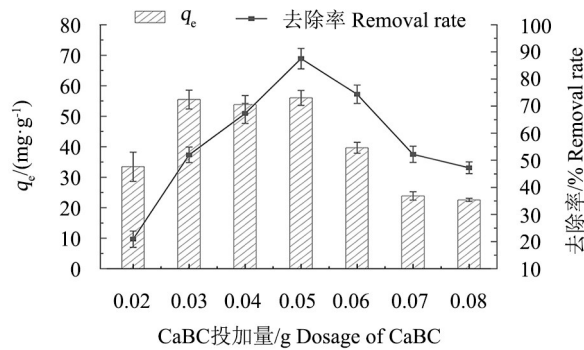


图 6 不同 CaBC 投加量对 TC 的吸附效果
Fig.6 Adsorption effect of different CaBC dosage on TC

2.2.3 溶液初始 pH 对 CaBC 吸附 TC 的影响 溶液 pH 对污染物去除具有重要影响,因为它可以改变 BC 表面的电荷及 TC 的形态。TC 是一种两性分子,其解离常数 (pK_a) 分别为 3.30、7.68 和 9.30,随着 pH 的变化,TC 在溶液中可存在 4 种形态,即 TC^{2+} 、 TC^+ 、 TC^- 和 TC^{2-} [32]。当 TC 的初始质量浓度

为 $80\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、CaBC 投加量为 $1.25\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,随着 pH 升高,CaBC 对 TC 的去除率逐渐提高。由图 7 可知:在强酸性条件 ($\text{pH} = 3.0$) 下,去除率仅为 44.67%;在 $\text{pH} = 9.0$ 时达到峰值 87.15%;但在强碱性条件 ($\text{pH} = 10.0$) 下,去除率下降至 80.85%。CaBC 的零电荷点 (pH_{pzc}) 约 6.48,当 pH 小于 6.48 时,CaBC 表面带正电荷;当 pH 大于 6.48 时,表面带负电荷。pH 对 CaBC 与 TC 的相互作用有显著影响。在 pH 为 3.0~6.0 时,CaBC 对 TC 的去除率较低,这主要是由静电排斥、高浓度 H^+ 的位点竞争以及 Ca^{2+} 作用减弱所导致。在酸性条件下,TC 主要以正电荷 (TC^+) 形式存在,CaBC 表面也带正电荷,导致静电排斥,减少了对 TC 的吸附;高浓度的 H^+ 与 TC^+ 竞争 CaBC 的吸附位点,阻碍 TC^+ 与 CaBC 表面形成氢键; Ca^{2+} 更倾向于以自由离子形式存在,无法有效与 TC 形成络合物。当 pH 为 7.0~9.0 时,CaBC 表面带负电荷,溶液中的 TC 主要以 TC^+ 和 TC^- 的形式存在,此时 Ca^{2+} 在去除 TC 中具有关键作用。 Ca^{2+} 与 TC 分子中的酚羟基、酮基和胺基等官能团形成稳定的络合物,增强了 TC 在 CaBC 表面的吸附能力^[33]。此外, Ca^{2+} 作为离子桥梁,连接带负电的 CaBC 表面和 TC 阴离子,促进了吸附过程。有研究表明,当 pH 较高时,TC 的降解速率显著加快,这是由于羟基自由基具有高反应性,能够促进 TC 分子的分解^[34]。在 $\text{pH} = 9.0$ 时,TC 的去除率达到最高,可能是由于上述作用共同增强了吸附效果。然而,当 $\text{pH} = 10.0$ 时,去除率下降至 80.85%,可能是因为高浓度的 OH^- 与 Ca^{2+} 形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀,堵塞了 CaBC 的孔隙,减少了有效吸附位点。同时,当 pH 较高时,TC 主要以阴离子 (TC^-) 形式存在,而 CaBC 表面也带负电荷,导致静电排斥,降低了吸附效率^[35]。此外, Ca^{2+} 被沉淀消耗,金属络合作用和离子桥梁作用减弱。

2.2.4 吸附时间对 TC 吸附量的影响及动力学模型的构建 随着时间的延长,CaBC 对 TC 的平衡吸附量逐渐增加,直至达到平衡(图 8)。在初始质量浓度为 50、60、80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TC 溶液中,前 400 min 内,CaBC 上的活性位点迅速被 TC 占据,导致吸附量快速增加;在约 1 200 min 时,吸附基本达到平衡,吸附量增加缓慢;在约 1 440 min 时,达到最大吸附量,分别为 32.24、39.78、54.89 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

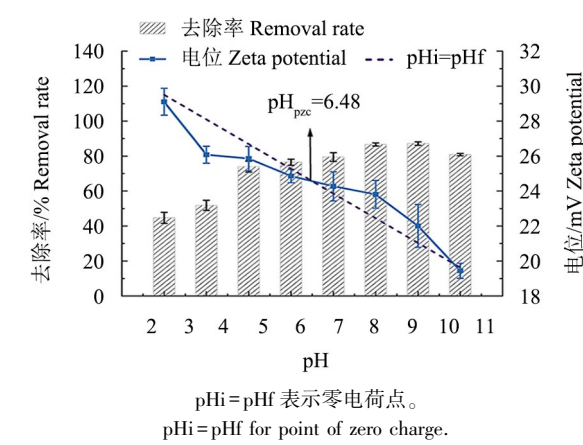


图 7 初始 pH 对 CaBC 吸附 TC 的影响
Fig.7 Effect of initial pH on adsorption of TC by CaBC

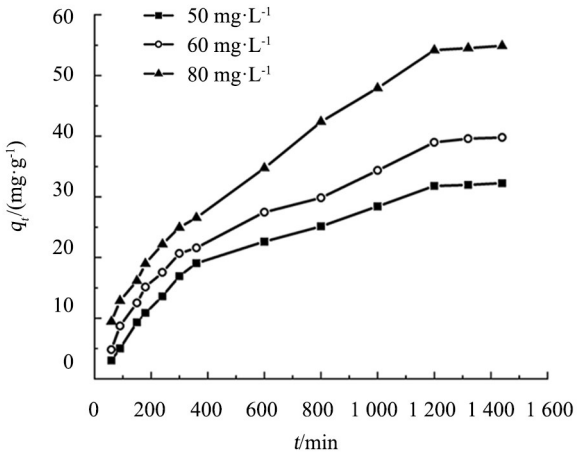


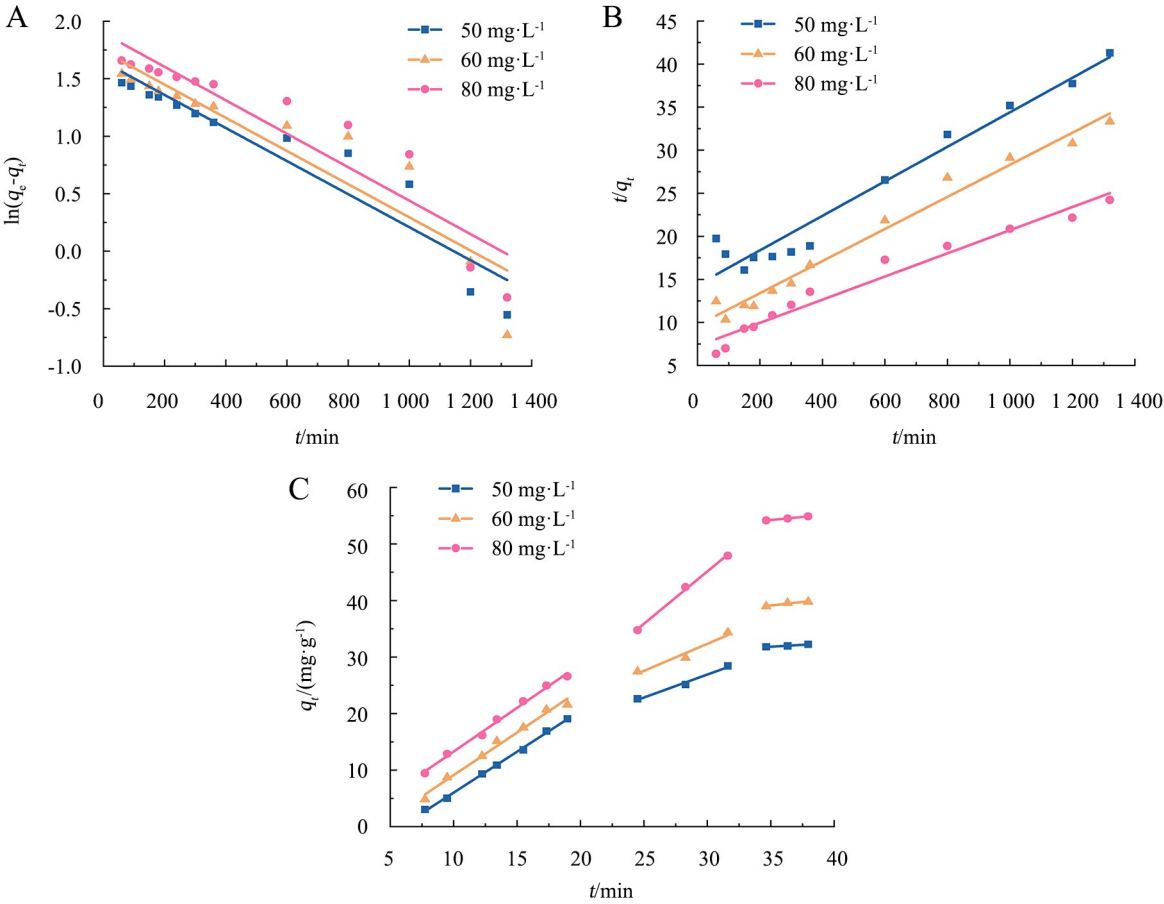
图 8 吸附时间对 TC 吸附量的影响
Fig.8 Effect of adsorption time on TC adsorption amount

对不同质量浓度的 TC (50、60、80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 构建 CaBC 的吸附动力学模型(图 9A、9B)。在准二级动力学模型中,TC 质量浓度为 50、60、80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 R^2 分别为 0.953、0.979 和 0.961,均大于准一级动力学方程的 R^2 (0.892、0.840 和 0.863);准二级动力学模型拟合得到的 q_m^{cal} 分别为 28.79、35.52、52.46 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,与 q_e^{exp} (32.24、39.78、54.89 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 误差较小,而准一级动力学模型得到的 q_m^{cal} 与试验值误差较大(表 3)。这表明准二级动力学模型更适合描述 CaBC 吸附 TC 的过程,进一步证明 CaBC 吸附 TC 的过程属于化学吸附。拟合结果推测,CaBC 与 TC 的吸附过程涉及电子转移或电子共享^[36]。

吸附过程通常包括 4 个步骤(溶液扩散、膜扩散、颗粒内扩散和溶质吸附)^[37]。由图 9C 与表 4 可知,在膜扩散中,斜率 K_{sl} 均大于 1,表明 TC 能够快速通过液膜到达吸附剂表面。这是由于 CaBC 表面存在 C—H 或 C=O 官能团,可以有效降低传

质阻力。此外,当 TC 的初始质量浓度从 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,膜扩散阶段的截距 (C_1) 从 2.20 增加到 8.47。这说明溶液中 TC 的初始质量浓度越高,驱动力越大,有利于传质过程^[38]。在颗粒内扩散中,TC 通过 CaBC 孔道向吸附位点传质^[39]。斜率较平缓说明颗粒内扩散是吸附过程的

限速步骤,可能由于孔道对 TC 的吸附作用弱于 C—H 或 C=O 官能团。在溶质吸附中,TC 以物理和化学方式吸附到 CaBC 上,形成动态平衡。然而,每个质量浓度下的线性图均未通过原点,表明粒子内扩散并非唯一的速率控制步骤^[38]。



A.准一级动力学模型;B.准二级动力学模型;C.颗粒内扩散模型。
A.Quasi-primary kinetic model; B.Quasi-secondary kinetic model; C.Intra-particle diffusion model.
图9 CaBC 吸附不同质量浓度 TC 的动力学模型

表3 CaBC 吸附 TC 的动力学参数¹⁾

$\rho(\text{TC})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ TC mass concentration	$q_e^{\text{exp}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	准一级动力学 Quasi-primary kinetic model			准二级动力学 Quasi-secondary kinetic model		
		$q_m^{\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_1	R^2	$q_m^{\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_2	R^2
50	32.24	5.16	1.44×10^{-3}	0.892	28.79	0.020	0.953
60	39.78	5.70	1.44×10^{-3}	0.840	35.52	0.018	0.979
80	54.89	6.61	1.89	0.863	52.46	7.264	0.961

¹⁾ q_e^{exp} 表示试验测得的平衡吸附量, K_1 为准一级动力学模型的速率常数, K_2 为准二级动力学模型的速率常数, R^2 为模型拟合的相关系数, q_m^{cal} 表示根据模型计算的平衡吸附量。
 q_e^{exp} denotes the experimentally measured equilibrium adsorption, K_1 is the rate constant for the quasi-primary kinetic model, K_2 is the rate constant for the quasi-secondary kinetic model, R^2 is the correlation coefficient for the model fit, and q_m^{cal} denotes the equilibrium adsorption calculated from the model.

表 4 颗粒内扩散模型参数¹⁾

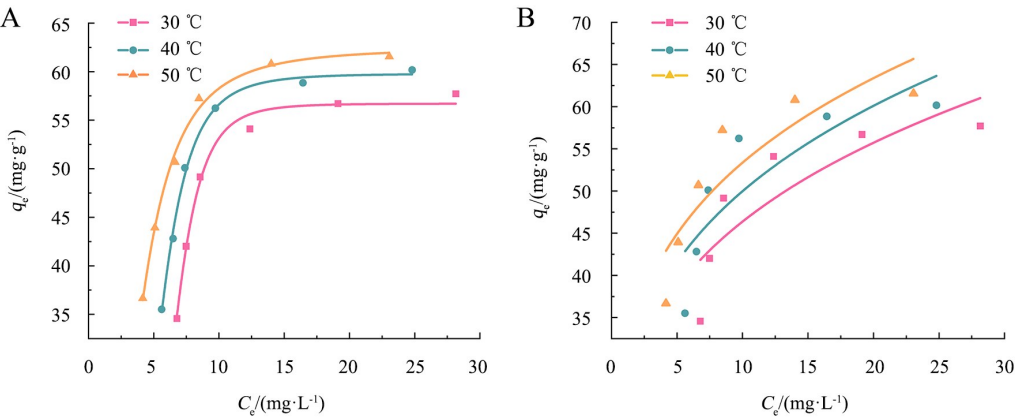
Table 4 Parameters of the intraparticle diffusion model

$\rho(\text{TC})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ TC mass concentration	膜扩散 Membrane diffusion			颗粒内扩散 Intraparticle diffusion			溶质吸附 Solute adsorption		
	K_{S1}	C_1	R^2	K_{S2}	C_2	R^2	K_{S3}	C_3	R^2
50	1.55	2.20	0.993	1.85	-10.48	0.994	0.22	46.60	0.994
60	1.51	5.99	0.984	0.96	3.62	0.912	0.25	30.45	0.932
80	1.45	8.47	0.998	0.81	2.54	0.975	0.13	27.15	0.947

¹⁾ K_{S1} 表示膜扩散阶段的速率常数, C_1 为膜扩散阶段的截距, K_{S2} 表示颗粒内扩散阶段的速率常数, C_2 为颗粒内扩散阶段的截距, K_{S3} 表示溶质吸附阶段的速率常数, C_3 为溶质吸附阶段的截距。
 K_{S1} denotes the rate constant for the membrane diffusion stage, C_1 is the intercept of the membrane diffusion stage, K_{S2} denotes the rate constant for the intra-particle diffusion stage, C_2 is the intercept of the intra-particle diffusion stage, K_{S3} denotes the rate constant for the solute adsorption stage, C_3 is the intercept of the solute adsorption stage.

2.2.5 等温线拟合模型的构建 Langmuir 等温吸附方程在 3 种温度(30、40、50 ℃)下的 R^2 均大于 0.98(0.985、0.994、0.993), 拟合结果优于 Freundlich 等温吸附方程(R^2 分别为 0.658、0.655、0.729), 这表明 CaBC 对 TC 的吸附过程更符合 Langmuir 等温吸附方程, 推测出 CaBC 对 TC 的吸附是单分子层吸附, 且 TC 均匀吸附在 CaBC 的表面(图 10, 表 5), 与 Zhang et al^[40] 研究结果一致。在 Langmuir 模型中, 30、40、50 ℃ 拟合得到单分子层的理论最大吸附量(q_{max}) 分别为 56.70、59.78、62.43 mg ·

g^{-1} , K_{L} 为 2.60~9.37 $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。Freundlich 模型中的 K_{F} 为 25.18~30.11 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 这验证了温度升高对吸附的促进作用。Freundlich 模型中的参数 n 称为非均质因子, 用于评估吸附过程的性质。当 $n < 1$ 时, 吸附为化学过程; 而 $n = 1$ 时, 吸附为线性过程。在 3 种温度下 n 的值分别为 3.77、3.76 和 4.03(表 5), 均大于 1, 说明吸附过程是非线性吸附, 符合物理吸附特性。此外, 不同温度下的 n 非常接近, 表明在不同温度下, 吸附过程的非均质性相对稳定。



A.Langmuir 等温线;B.Freundlich 等温线。A.Langmuir isotherm; B.Freundlich isotherm.

图 10 不同温度下 CaBC 吸附 TC 等温线拟合模型

Fig.10 Fittings of Langmuir and Freundlich adsorption isotherms for CaBC-adsorbed TC at different temperatures

表 5 等温吸附模型参数¹⁾

Table 5 Parameters of isothermal adsorption model

温度/℃ Temperature	朗缪尔 Langmuir			弗伦德里希 Freundlich			
	$q_{\text{max}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_{\text{L}}/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$q_{\text{max}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_{\text{F}}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2
30	56.70	2.60	0.985	25.18	25.18	3.77	0.658
40	59.78	7.56	0.994	27.07	27.08	3.76	0.655
50	62.43	9.37	0.993	30.11	30.11	4.03	0.729

¹⁾ R^2 表示决定系数, K_{L} 为 Langmuir 等温方程平衡常数, K_{F} 为 Freundlich 等温方程平衡常数, q_{max} 为理论最大吸附量, n 为 Freundlich 等温吸附模型中的经验常数。
 R^2 denotes the coefficient of determination, K_{L} is the equilibrium constant of the Langmuir isothermal equation, K_{F} is the equilibrium constant of the Freundlich isothermal equation, q_{max} is the maximum theoretical adsorption capacity, n is the empirical constant in the Freundlich isothermal adsorption model.

2.2.6 CaBC 的重复利用 在 30 ℃ 和 120 r · min⁻¹ 的条件下,使用 0.1 mol · L⁻¹ NaOH 溶液对 TC 进行脱附处理。NaOH 作为强碱,通过提高溶液的 pH,使 TC 分子去质子化,削弱其与 CaBC 表面的静电作用,并阻碍键结合,促进 TC 的脱附。此外,NaOH 中的 OH⁻ 离子与 CaBC 表面的金属离子形成络合物,进一步降低了 TC 的吸附亲和力,提升了脱附效率^[41]。脱附时间设定为 12 h。脱附结束后,过滤回收 CaBC,并用纯净水洗涤 3~5 次,最后在 70 ℃ 下干燥至恒质量。经过 5 次循环吸附—脱附,CaBC 的吸附性能和去除率逐步下降, q_e 从 25.66 mg · g⁻¹ 降至 16.85 mg · g⁻¹,去除率则从 78.57% 降至 51.83% (图 11)。此趋势表明,随着循环次数的增加,CaBC 对 TC 的吸附能力逐渐减弱。这种性能衰减可能是由于 CaBC 表面的活性位点逐渐被占据或失活,削弱了静电作用,并阻碍氢键结合。此外,循环过程中材料表面结构的变化(孔道堵塞或材料降解)可能进一步导致吸附效果下降。经过 5 次循环,CaBC 仍表现出一定的吸附能力和去除率,表明该材料在多次循环使用中的再生能力仍然较高。

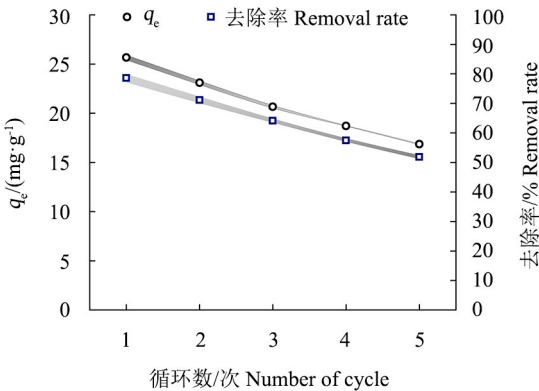


图 11 CaBC 的循环利用
Fig.11 Recycling of CaBC

3 结论

(1) 本研究通过水热合成法成功制备了 CaBC, 并对其吸附性能进行了系统研究。结果表明, 与 BC 相比, CaBC 具有更大的比表面积和更丰富的孔隙结构, 提供了更多的吸附位点, 从而显著提升了其对 TC 的吸附能力。

(2) CaBC 对 TC 的吸附容量和去除率均显著高于 BC。pH 试验表明, 静电吸引在吸附过程中起到了关键作用。FTIR 和 XRD 分析表明, 牡蛎壳改变了 BC 的官能团类型和数量, 从而增强了其吸附能

力。吸附后的 FTIR 分析还表明, CaBC 与 TC 之间存在 π - π 相互作用。动力学和等温吸附研究表明, CaBC 对 TC 的吸附符合准二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型, 表明吸附过程是单分子层的化学吸附。此外, 颗粒内扩散模型表明, 颗粒内扩散并非吸附速率的唯一控制步骤。

(3) CaBC 的重复利用试验显示, 经过 5 次循环吸附—脱附, CaBC 的吸附性能有所下降, 其吸附量从 25.66 mg · g⁻¹ 降至 16.85 mg · g⁻¹, 去除率从 78.57% 降至 51.83%。这种下降可能由吸附位点的逐渐失活、孔道堵塞或材料降解所导致。然而, CaBC 在多次循环使用中仍具有一定的吸附能力, 表明该材料具备可再生性。为延缓性能衰退或提高再生效果, 未来可以进一步优化再生工艺或对材料表面进行改性。

参考文献 (References)

[1] ZHU S C, CHEN H, LI J N. Sources, distribution and potential risks of pharmaceuticals and personal care products in Qingshan Lake basin, Eastern China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2013, 96: 154–159. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2013.06.033.

[2] 徐晓津, 李秀华, 马一帆, 等. 49 味中药及其复方与抗生素对溶藻弧菌的体外抑菌作用[J]. 广东海洋大学学报, 2019, 39 (6): 30–38. DOI: 10.3969/j.issn.1673–9159.2019.06.005.

XU X J, LI X H, MA Y F, et al. In vitro bacteriostasis of 49 kinds of Chinese herbs, antibiotics and their compound prescriptions against *Vibrio alginolyticus* [J]. Journal of Guangdong Ocean University, 2019, 39(6): 30–38. DOI: 10.3969/j.issn.1673–9159.2019.06.005.

[3] MA R X, WANG B, LU S Y, et al. Characterization of pharmaceutically active compounds in Dongting Lake, China: occurrence, chiral profiling and environmental risk [J]. Science of the Total Environment, 2016, 557: 268–275. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.03.053.

[4] 李静红, 黄翔鸽, 刘慧玲. 波吉卵囊藻对抗生素的敏感性及其无菌化培养[J]. 广东海洋大学学报, 2009, 29 (3): 37–41. DOI: 10.3969/j.issn.1673–9159.2009.03.008.

LI J H, HUANG X H, LIU H L. Sensitivity to antibiotics and axenic culture of *Oocystis borgei* [J]. Journal of Guangdong Ocean University, 2009, 29(3): 37–41. DOI: 10.3969/j.issn.1673–9159.2009.03.008.

[5] 贾春红, 李淑芳, 张继东. 3 株方斑东风螺病原性弧菌对 35 种常用抗菌药物的敏感性试验[J]. 广东海洋大学学报, 2013, 33 (3): 97–100. DOI: 10.3969/j.issn.1673–9159.2013.03.017.

- JIA C H, LI S F, ZHANG J D. Investigation of drug resistance of 3 strains pathogenic vibrios isolated from *Babylonia areolate* to 35 antimicrobial drug [J]. Journal of Guangdong Ocean University, 2013, 33 (3): 97–100. DOI: 10.3969/j.issn.1673-9159.2013.03.017.
- [6] KÜMMERER K. Antibiotics in the aquatic environment-A review-Part I [J]. Chemosphere, 2009, 75 (4): 417–434. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.11.086.
- [7] 李焯新, 蔡小辉, 黄瑜, 等. 中草药与抗生素联用对罗非鱼源无乳链球菌的体外抑菌作用 [J]. 广东海洋大学学报, 2016, 36 (4): 45–49. DOI: 10.3969/j.issn.1673-9159.2016.04.008.
- LI Z X, CAI X H, HUANG Y, et al. Antibacterial effect-invitroon *Streptococcus agalactiae* isolated from *Tilapia* with combination of Chinese herbs and antibiotics [J]. Journal of Guangdong Ocean University, 2016, 36 (4): 45–49. DOI: 10.3969/j.issn.1673-9159.2016.04.008.
- [8] XIAN Q M, HU L X, CHEN H C, et al. Removal of nutrients and veterinary antibiotics from swine wastewater by a constructed macrophyte floating bed system [J]. Journal of Environmental Management, 2010, 91 (12): 2657–2661. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.07.036.
- [9] CHAO Y H, YANG L, JI H Y, et al. Graphene-analogue molybdenum disulfide for adsorptive removal of tetracycline from aqueous solution: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2017, 36 (3): 815–821. DOI: 10.1002/ep.12391.
- [10] JANG H M, YOO S, CHOI Y K, et al. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on *Pinus taeda*-derived activated biochar [J]. Bioresource Technology, 2018, 259: 24–31. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.03.013.
- [11] XU Q, ZHOU Q, PAN M, et al. Interaction between chlortetracycline and calcium-rich biochar: enhanced removal by adsorption coupled with flocculation [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122705. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122705.
- [12] DAI L C, ZHU W K, HE L, et al. Calcium-rich biochar from crab shell: an unexpected super adsorbent for dye removal [J]. Bioresource Technology, 2018, 267: 510–516. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.07.090.
- [13] 苗艳丽, 洪鹏志, 宋文东. 利用牡蛎壳粉制备缓释氮肥的初步研究 [J]. 广东海洋大学学报, 2007, 27 (6): 86–88. DOI: 10.3969/j.issn.1673-9159.2007.06.020.
- MIAO Y L, HONG P Z, SONG W D. Study on oyster shell powder for preparation of slow-release nitrogenous fertilizer [J]. Journal of Guangdong Ocean University, 2007, 27 (6): 86–88. DOI: 10.3969/j.issn.1673-9159.2007.06.020.
- [14] ZHAO G L, WANG X F, CHEN Q F, et al. Efficacy of phosphorus loaded oyster shell in heavy metal removal: a combined study on adsorption behavior, structure characterization and comparative mechanism [J]. Environmental Technology & Innovation, 2024, 33: 103484. DOI: 10.1016/j.eti.2023.103484.
- [15] 洪鹏志, 章超桦, 郭家辉, 等. 牡蛎壳制备活性钙 [J]. 湛江海洋大学学报, 2000, 20 (4): 46–49.
- HONG P Z, ZHANG C H, GUO J H, et al. Extracting activated Ca from oyster shell [J]. Journal of Zhanjiang Ocean University, 2000, 20 (4): 46–49.
- [16] KHAN M D, AHN J W, NAM G. Environmental benign synthesis, characterization and mechanism studies of green calcium hydroxide nano-plates derived from waste oyster shells [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 223: 947–951. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.07.011.
- [17] 张鹏, 赖进余, 戴培东, 等. 海南岛近岸海域 COD 时空变化及其富营养化贡献 [J]. 广东海洋大学学报, 2020, 40 (2): 64–70. DOI: 10.3969/j.issn.1673-9159.2020.02.009.
- ZHANG P, LAI J Y, DAI P D, et al. Spatiotemporal variation of COD and its contribution to the eutrophication in the Hainan Island adjacent seawater [J]. Journal of Guangdong Ocean University, 2020, 40 (2): 64–70. DOI: 10.3969/j.issn.1673-9159.2020.02.009.
- [18] 曾丹娜, 牛丽霞, 陶伟, 等. 夏季珠江口水域营养盐分布特征及其富营养化评价 [J]. 广东海洋大学学报, 2020, 40 (3): 73–82. DOI: 10.3969/j.issn.1673-9159.2020.03.010.
- ZENG D N, NIU L X, TAO W, et al. Nutrient dynamics in Pearl River Estuary and their eutrophication evaluation [J]. Journal of Guangdong Ocean University, 2020, 40 (3): 73–82. DOI: 10.3969/j.issn.1673-9159.2020.03.010.
- [19] 李京京. 改性生物炭对水中四环素的吸附特性研究 [D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2020. DOI: 10.27010/d.cnki.gdbnu.2020.000754.
- LI J J. Adsorption characterization of modified biochar on tetracycline in water [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2020. DOI: 10.27010/d.cnki.gdbnu.2020.000754.
- [20] 王泽林, 朱秀芳, 李沐芳, 等. PAN/PAAc 复合纤维膜的吸附动力学研究 [J]. 现代塑料加工应用, 2023, 35 (5): 1–4. DOI: 10.19690/j.issn1004-3055.20220149.
- WANG Z L, ZHU X F, LI M F, et al. Study on adsorption kinetics of PAN/PAAc composite fiber membrane [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2023, 35 (5): 1–4. DOI: 10.19690/j.issn1004-3055.20220149.
- [21] LI J H, Peng L Q, Guo L J, et al. Solid-liquid adsorption isotherm model and thermodynamic parameter calculation [J]. Leather Science and Engineering, 2023, 33 (6): 36–

43. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106674.
- [22] HAO J Y, CUI Z L, LIANG J L, et al. Sustainable efficient utilization of magnetic porous biochar for adsorption of orange G and tetracycline: inherent roles of adsorption and mechanisms [J]. *Environmental Research*, 2024, 252:118834. DOI: 10.1016/j.envres.2024.118834.
- [23] WU Q L, XIAN Y, HE Z L, et al. Adsorption characteristics of Pb(II) using biochar derived from spent mushroom substrate [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 15999. DOI: 10.1038/s41598-019-52554-2.
- [24] YAN L L, SONG X, MIAO J W, et al. Removal of tetracycline from water by adsorption with biochar: a review [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 60: 105215. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105215.
- [25] DAMPANG S, PURWANTI E, DESTYORINI F, et al. Analysis of optimum temperature and calcination time in the production of CaO using seashells waste as CaCO₃ source [J]. *Journal of Ecological Engineering*, 2021, 22(5):221-228. DOI: 10.12911/22998993/135316.
- [26] HUANG D L, WANG X, ZHANG C, et al. Sorptive removal of ionizable antibiotic sulfamethazine from aqueous solution by graphene oxide-coated biochar nanocomposites: influencing factors and mechanism [J]. *Chemosphere*, 2017, 186:414-421. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.154.
- [27] HUANG H, TANG J C, GAO K, et al. Characterization of KOH modified biochars from different pyrolysis temperatures and enhanced adsorption of antibiotics [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(24):14640-14648. DOI: 10.1039/C6RA27881G.
- [28] WANG H, CHU Y X, FANG C R, et al. Sorption of tetracycline on biochar derived from rice straw under different temperatures [J]. *PLoS ONE*, 2017, 12(8): e0182776. DOI: 10.1371/journal.pone.0182776.
- [29] GAO F, XU Z X, DAI Y J. Removal of tetracycline from wastewater using magnetic biochar: a comparative study of performance based on the preparation method [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 24:101916. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101916.
- [30] JIN S L, DENG H G, LONG D H, et al. Facile synthesis of hierarchically structured Fe₃O₄/carbon micro-flowers and their application to lithium-ion battery anodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(8): 3887-3893. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.078.
- [31] SAREMI F, MIROLIAEI M R, SHAHABI NEJAD M, et al. Adsorption of tetracycline antibiotic from aqueous solutions onto vitamin B6-upgraded biochar derived from date palm leaves [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 318: 114126. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114126.
- [32] WANG Y M, XU S M, WANG Q J, et al. Tetracycline removal from aqueous solution by magnetic biochar modified with different iron valences: a comparative study [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 339: 126614. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.126614.
- [33] JIA M Y, WANG F, BIAN Y R, et al. Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 136: 87-93. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.02.098.
- [34] AHMAD F, ZHU D C, SUN J Z. Environmental fate of tetracycline antibiotics: degradation pathway mechanisms, challenges, and perspectives [J]. *Environmental Sciences Europe*, 2021, 33(1): 64. DOI: 10.1186/s12302-021-00505-y.
- [35] 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, 603:39-48. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.006.
- [36] 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. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.07.150.
- [37] ÖZER A, DURSUN G. Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(1/2):262-269. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.12.016.
- [38] ZENG Z T, YE S J, WU H P, et al. Research on the sustainable efficacy of g-MoS₂ decorated biochar nanocomposites for removing tetracycline hydrochloride from antibiotic-polluted aqueous solution [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648:206-217. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.108.
- [39] 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. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.05.067.
- [40] ZHANG X T, HOU J J, ZHANG S D, et al. Standardization and micromechanistic study of tetracycline adsorption by biochar [J]. *Biochar*, 2024, 6(1):12. DOI: 10.1007/s42773-023-00299-7.
- [41] ZHAO J W, DAI Y J. Tetracycline adsorption mechanisms by NaOH-modified biochar derived from waste *Auricularia auricula* dregs [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(6):9142-9152. DOI: 10.1007/s11356-021-16329-5.