

改性菱角壳生物炭吸附水中土霉素性能与机理

余 剑¹, 丁 恒¹, 张智霖¹, 李 燕^{1,2}, 丁 磊^{1,2*} (1.安徽工业大学建筑工程学院, 安徽 马鞍山 243032; 2.安徽工业大学生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心, 安徽 马鞍山 243032)

摘要: 以菱角壳为原料, 乙酸钾为活化剂, 通过活化碳化一步法制备了改性生物炭(MBC), 对其表面形貌、孔径分布、官能团等表面性能进行了表征, 并研究了其对水中盐酸土霉素(OTC)的吸附去除行为。相比于热解生物炭(BC), MBC 有更高的比表面积(1147.80m²/g)、更丰富的孔径结构, 更多的含氧官能团和更强的亲水性。溶液 pH 值在 3~8 时, MBC 对 OTC 保持较高的吸附量(165mg/g)。拟二级动力学模型和 Langmuir 模型可以很好地描述 MBC 对 OTC 的吸附行为。热力学分析显示 MBC 对 OTC 的吸附是一个自发吸热过程。除氢键作用、 π - π 键堆积作用和阳离子- π 键作用以外, 孔填充是 MBC 吸附去除 OTC 的主要作用机理。0.5mol/L 氢氧化钠溶液可有效再生吸附饱和的 MBC。因此, MBC 作为一种吸附剂去除水和废水中的土霉素具有较好的潜能。

关键词: 菱角壳; 生物炭; 土霉素; 吸附

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2021)12-5688-13

Sorption characteristics and mechanism of oxytetracycline in water by modified biochar derived from chestnut shell. YU Jian¹, DING Heng¹, ZHANG Zhi-lin¹, LI Yan^{1,2}, DING Lei^{1,2*} (1.School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China; 2.Engineering Research Center of Biofilm Water Purification and Utilization Technology, Ministry of Education, Ma'anshan, 243032, China). *China Environmental Science*, 2021,41(12): 5688~5700

Abstract: The modified biochar (MBC) was prepared via one-step method of carbonization-activation pyrolysis, using chestnut shell as raw material and potassium acetate as the activator. The surface morphology, pore size distribution, functional groups and other surface properties of MBC were characterized, and its adsorption behavior on oxytetracycline hydrochloride (OTC) in water was also studied. Compared to the pyrolysis biochar (BC), MBC possessed a higher specific surface area of 1147.80m²/g, a richer pore structure, more oxygen-containing functional groups and stronger hydrophilicity. The MBC exhibited a high adsorption capacity of 165mg/g in solution pH ranging 3.0~8.0. The pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir model can well describe the adsorption behavior of MBC on OTC. Thermodynamic analysis showed that the adsorption of OTC by MBC was a spontaneous endothermic process. In addition to hydrogen bonding, π - π bond accumulation and cation- π bonding, pore-filling was a dominant mechanism for OTC adsorption. The saturated MBC could be effectively regenerated by 0.5mol/L sodium hydroxide solution. Therefore, MBC has a good potential as an efficient adsorbent to remove OTC from water and wastewater.

Key words: chestnut shell; biochar; oxytetracycline; adsorption

盐酸土霉素(OTC)作为世界上最常用的抗生素—四环素类抗生素的代表之一,在人类保健和动物卫生中被广泛使用^[1]。摄入体内的大部分 OTC 并不能被完全吸收而作为伪持久物以各种形式进入污水处理厂^[2]。污水厂废水和抗生素生产厂废水以及医院排出废水成为了自然水体中 OTC 的主要来源。随着抗生素耐药基因和细菌的传播与发展以及自然环境污染的迅速增加,抗生素废水的处理成为了一个亟待解决的问题。如何高效且迅速地在废水排出前去除其中的 OTC,控制水体中的抗生素污染成为目前研究的热点。

吸附法由于吸附剂来源广泛且几乎不产生二次污染,而被大量的用于抗生素废水的处理。吸附法的关键在于吸附剂的选择。沸石、分子筛、蒙脱石、树

脂、活性炭等是最常用的吸附剂^[3]。其中活性炭由于具有孔隙结构发达、表面官能团丰富、吸附效率高优点,在水污染处理方面有着巨大的应用潜力^[4]。由于煤质与木质商业活性炭价格高昂,低成本、高效率的生物炭逐渐进入了许多研究者的视线^[5]。生物炭是在限氧或无氧条件下由生物质经高温热解过程产生的稳定富碳材料,表面具有丰富的官能团和负电荷,且内部具有发达的孔隙结构^[6]。生物炭的制备原料主要来源于包含大量木质素纤维成分的农林废弃物,如秸秆、柠条、柚皮等都可以作为生物

收稿日期: 2021-04-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51308001);安徽省高校优秀拔尖人才培养资助项目(gxyqZD2017036)

* 责任作者, 教授, dinglei1978@163.com

炭的原材料^[7-9]。

菱角是在我国南北方水域地区常见的一种水生草本植物的果实,在加工过程中它的壳却被丢弃,污染环境且浪费资源。菱角壳的主要成分为碳含量丰富的有机物质,是用来做生物炭的优质原料^[10]。由高温直接裂解的生物炭存在着吸附量较低的缺点,因此要添加活化剂进行改性使其具有更高的吸附量^[11]。传统的活化剂如 H_3PO_4 ^[12]、 NaOH ^[13]、 KOH ^[14]、 ZnCl_2 ^[15]等存在着腐蚀设备或金属离子流失等缺点。因此简单易得、绿色环保的活化剂成为研究探索的主流^[16],如 Zhang 等^[17]以木质素为前驱体,分别采用绿色环保的 KHCO_3 和强碱 KOH 做活化剂制备生物炭吸附磺胺二甲嘧啶,发现两种生物炭的吸附性能无显著的差别,这为普通活化剂代替传统的强酸强碱提供了一个思路。乙酸钾(CH_3COOK)性质温和,相比于传统活化剂对于设备的腐蚀作用小且丰富易得,而目前使用 CH_3COOK 作为活化剂来制备生物炭的研究还未见报道。因此本研究以菱角壳作为原材料,采用 CH_3COOK 作为活化剂,采用一步碳化活化法制备改性生物炭(MBC),探究其对 OTC 的吸附行为与机理,为废物资源化及废水中的抗生素污染去除提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

生物炭原料:菱角壳(取自山东某菱角食品加工厂废弃物),用蒸馏水洗净后在电热鼓风干燥箱内 60°C 烘干至恒重,冷却后放入粉碎机内破碎后过 50 目筛网,取过筛原料为粗产品,干燥保存备用。

实验试剂:乙酸钾(CH_3COOK)、盐酸(HCl , 36.5%)、氢氧化钠(NaOH),均为分析纯或以上等级,购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 试验设备与分析仪器

电子天平(FA2004A,上海精密科学仪器有限公司),精密 pH 计(PHS-3C,上海雷磁仪器厂),循环水式多用真空泵(SHB-III,郑州长城科工贸有限公司),电热鼓风干燥箱(DHG-9023A,上海一恒科仪器有限公司),恒温水浴振荡器(SHA-B,常州国华电器有限公司),紫外可见分光光度计(TU-1900,北京普析通用仪器有限公司),粉碎机(XB-CP,永康市小宝电器有限公司),三温区管式炉(OTF-1200X-III,合肥科晶材

料技术有限公司),磁力搅拌器(78-1,常州国华电器有限公司)

1.3 实验方法

1.3.1 材料制备 热解炭制备:取适量原料放入石英舟,后转入管式炉中,在氮气氛围下以 $10\text{K}/\text{min}$ 的升温速率升温至 1073K ,保持 1h 后冷却取出,先用 $1\text{mol}/\text{L}$ 的盐酸洗去灰尘,再用超纯水洗涤至中性,放入烘箱中 353K 过夜烘干,研磨后过 100 目筛保存备用,记为 BC。改性生物炭制备:取原材料 10g 与 CH_3COOK 固体 20g 加入 200mL 烧杯中,再加入超纯水 40mL,充分搅拌 30min 后放入电热鼓风干燥箱内 363K 干燥 12h。将干燥后的混合物转移至管式炉中煅烧(条件与 BC 相同),处理后保存备用,记为 MBC。

1.3.2 材料的表征 生物炭的比表面积与孔隙结构由 ASAP 2460 型全自动比表面积及孔隙分析仪(BET, Micromeritics, 美国)测定;通过 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜(SEM, JEOL, 日本)研究样品的表面形态;生物炭吸附剂的表面官能团由 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪(FTIR, Thermo, 美国)测定;通过 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD, Bruker, 德国)对生物炭进行物相分析;采用 Nano ZS90 型纳米粒度仪(Zeta 电位, Malvern, 英国)测定改性生物炭表面的零点电荷(pHpzc),用 inVia 型激光共聚焦拉曼光谱仪(Raman, Renishaw, 英国)测定 BC、MBC 的拉曼光谱。

1.4 批次吸附实验

1.4.1 投加量与 pH 值对吸附的影响 考察投加量(0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8g/L)、pH 值(2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11)对 OTC 去除的影响。取 100mL 一定浓度的模拟 OTC 废水溶液置于 150mL 具塞锥形瓶内,加入一定量的 MBC,置于恒温水浴振荡箱内以 $170\text{r}/\text{min}$ 的转速避光振荡吸附一定时间。吸附完成后,将混合溶液用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤,用紫外可见分光光度计测定其吸光度,根据前期测定的 OTC 标准溶液曲线计算其浓度,吸附试验重复 3 次取平均值。

1.4.2 动力学吸附实验 实验探究了不同浓度条件下 MBC 对 OTC 的吸附动力学过程,具体试验过程如下:配制一系列 100mL,浓度分别为 30, 50, 100mg/L 的 OTC 溶液于具塞锥形瓶中,溶液的 pH 值不予调整,向具塞锥形瓶中分别加入 0.05g MBC,

混合后转入恒温震荡箱中以 170r/min(298K)的转速震荡吸附 5,15,30,60,90,120,180,240,300,360,420,480min,过滤后测定剩余浓度,实验重复 3 次取平均值.

1.4.3 吸附平衡实验 实验探究了在不同温度条件下 OTC 在 MBC 上的吸附平衡,具体过程如下:配制一系列体积为 100mL,浓度为 20,50,100,150,200,300,400mg/L 的 OTC 溶液于 150mL 具塞锥形瓶中,溶液 pH 值不予调整,向锥形瓶中分别加入 0.05g MBC,混合后转入恒温震荡箱中以 170r/min(288K)的转速震荡吸附 10h,过滤后测定剩余浓度.不同温度下(298,308,318K)条件与此相同,实验重复 3 次取平均值.

1.4.4 数据处理分析 用紫外可见分光光度计在 268nm 波长处测定 OTC 的吸光度^[18],其中 MBC 对 OTC 的去除率($E, %$)与吸附容量($q_t, \text{mg/g}$)分别由式(1)和式(2)计算所得:

$$E = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (2)$$

式中: C_0 为 OTC 溶液初始浓度,mg/L; C_t 为吸附 t 时刻后 OTC 浓度,mg/L; W 是活性炭用量,g; V 是 OTC 溶液的体积,L.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 表面形貌分析 采用场发射电镜对原料、BC、MBC 进行微观形态观察.由图 1a,b 可以看到原料表面平缓、结构紧实,几乎看不到孔径的分布;由图 1c 和 d 可以看到经过高温裂解后,BC 表面比较光滑,但有部分孔径形成,这是有机物经高温热分解产生开孔作用形成的.同时可以看到 BC 表面上有许多杂质,这可能是经过高温裂解产生的灰分,在清洗过程中未被洗干净;从图 1e,f 可以看到经 CH_3COOK 改性后,MBC 的表面由平滑变为粗糙,且呈现出凹凸不平、蓬松的结构.不同于 BC,MBC 的孔径数量大大增加,呈现出蜂窝状密集的不规则的孔结构,这说明添加活化剂 CH_3COOK 可以进一步促进生物炭的不规则孔结构的发展,丰富其孔径种类及数量.

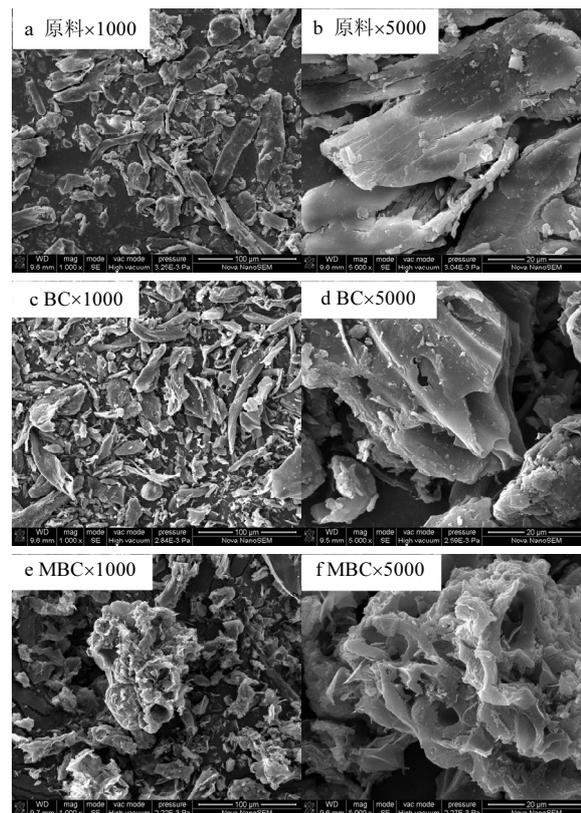


图 1 原料与 BC 和 MBC 的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of raw materials, BC and MBC

2.1.2 比表面积、孔径和孔容积分析 吸附剂的孔隙结构及比表积极大的影响着吸附剂的吸附性能,根据 IUPAC 分类,BC 与 MBC 的 N_2 吸附-脱附曲线(图 2a)均同时具有 I 型等温线与 IV 型等温线的特征,说明这两种生物炭的微孔与介孔结构共存^[19-20].在低 p/p_0 区时,MBC 的吸附量很高,表明 MBC 充满着丰富的微孔结构;在高 p/p_0 区时, N_2 吸附脱附曲线没有重合,说明 MBC 的孔内表面积远大于外表面积,除微孔外也存在着许多中孔结构^[21].在 p/p_0 大于 0.5 时,MBC 的吸附-脱附曲线出现了明显的回滞环,说明 MBC 是一个介孔材料^[22];在 p/p_0 的值大于 0.9 时, N_2 吸附-脱附曲线仍在持续显著上升,说明 MBC 也存在着有一部分大孔^[23].

为了进一步明确生物炭的孔径大小,基于 BJH 法与 HK 法得到了 MBC 与 BC 的孔径分布(图 2b).MBC 的中孔孔径大都集中在 5nm 以下,随着孔径的增大,分布量逐渐减少.微孔的孔径主要集中在 1~2nm.综上可知,MBC 的孔径主要集中在 1~5nm,是一个介孔材料,这与 N_2 吸附-脱附曲线结果一致.BC 的孔径分布与 MBC 类似,只是在数量上要远小于 MBC,这进一步说明添加 CH_3COOK 做活化剂可以

促进孔结构的形成与发展。

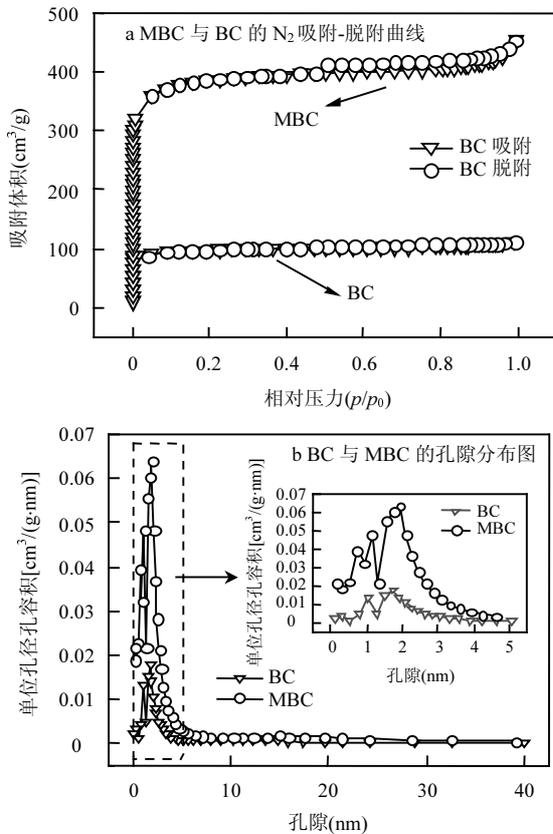


图2 MBC与BC的 N_2 吸附-脱附曲线和孔隙分布
Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of MBC and BC

BC与MBC的比表面积和孔隙结构分布如表1所示。可以看到,MBC的 S_{BET} 、微孔体积等相关数据均大于BC,与 N_2 吸附-脱附曲线的结果一致。 CH_3COOK 的活化过程是一个非常复杂的反应过程,随着温度的升高, CH_3COOK 分解产生的 CO_2 和 CO 气体促进了微孔结构的发育。随着反应的继续进行,微孔结构在不断增加的同时也导致了孔结构的坍塌,从而出现了更多的中孔和大孔^[24]。从MBC的孔结构演化过程来看, CH_3COOK 的添加促进了微孔和介孔结构的发育。

2.1.3 EDS分析 对原料和生物炭做了EDS分析,结果如表2所示。可以看到C和O是原料和生物炭的主要元素,同时含有微量的N元素。相比于原料,BC的C元素增加了24.11%,O元素减少了24.10%;MBC的C元素含量增加了14.70%,而O元素含量降低了16.13%。这说明原料中的有机物一部分热解挥发,其他部分转化为了MBC表面或内部的含氧官

能团^[25]。O/C和(N+O)/C的比值大小一般可以用来评价生物炭的亲水性和极性^[26],可以看到MBC的O/C和(N+O)/C的值要高于BC,这说明MBC比BC有着更高的亲水性和极性^[27]。

表1 生物炭的结构参数

Table 1 Structural parameters of biochar

生物炭	S_{BET} (m^2/g)	S_{Micro} (m^2/g)	V_{Total} (cm^3/g)	V_{Micro} (cm^3/g)	D_p (nm)
BC	291.25	244.08	0.168	0.131	2.31
MBC	1147.80	932.18	0.651	0.500	2.26
MBC+OTC	372.48	286.46	0.199	0.212	6.84

表2 原料、BC和MBC元素含量(wt%)

Table 2 Element contents of raw material, BC and MBC (wt%)

样品	C	O	N	K	O/C	(N+O)/C
菱角壳	64.56	34.49	0.95	-	0.533	0.549
BC	88.67	10.39	0.94	-	0.117	0.128
MBC	79.26	18.36	0.92	1.46	0.232	0.243

注:“-”表示含量为0。

2.1.4 红外光谱分析 如图3所示,可以看到BC与MBC含有丰富的官能团。在 $3436cm^{-1}$ 处的峰是O-H的吸收峰,经过活化后峰的强度变大,说明活化剂 CH_3COOK 的加入提高了含氧官能团的含量,这与EDS分析的结果保持一致;2923和 $2852cm^{-1}$ 处的峰是C-H的响应峰,可以看到经过活化之后并没有发生变化;在 $1631cm^{-1}$ 处是C=C和C=O的伸缩振动区,经过热解和活化后产生了位移和峰强度的减弱,说明C=C在此过程中破坏或断裂。 $1386cm^{-1}$ 处是X-H面内弯曲振动中的 $-CH_3$ 的振动峰,经过活化后消失了,说明经过活化裂解后该结构被破坏,发生了去 $-CH_3$ 化作用^[28];在 $1114cm^{-1}$ 处是C-O的吸收峰,经过活化后未发生明显变化。 $1045cm^{-1}$ 也是C-O的吸收峰,经过活化后向 $1053cm^{-1}$ 处移动; $675cm^{-1}$ 处是芳香C-H的吸收振动峰,经活化后无明显变化。综上所述,MBC的主要基团有C-H、C=C、C=O、C-O、O-H,经过活化作用后含氧官能团数量增多,C=C发生了断裂而减少。

2.1.5 XRD与Raman分析 如图4a所示,BC与MBC均具有晶体结构,BC与MBC在 $2\theta=22.14^\circ$ 出现了明显的宽衍射峰,说明两种生物炭都存

在较多的类石墨化结构(无定形碳);在 $2\theta=43.76^\circ$ 处出现了尖状的特征衍射峰,说明两种生物炭的表面都存在着一定的石墨晶体结构^[29].相比于未改性生物炭 BC,改性生物炭 MBC 的衍射峰强度有所降低,说明 BC 的石墨化程度要稍微高于 MBC.这可能是由于在长时间的酸洗过程中部分结晶发生了损失,也有可能是活化剂的加入造成了部分官能团的破坏.综上所述,两者均具有一定的石墨化程度.

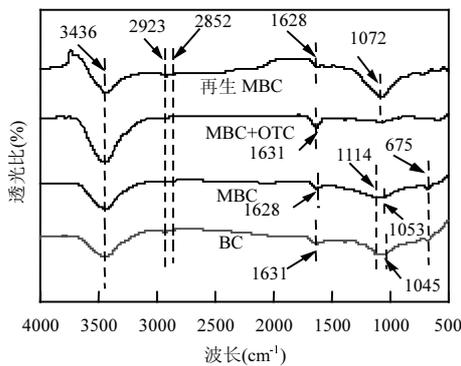


图3 再生 MBC 及生物炭吸附前后的红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra of regenerated MBC and biochars before and after adsorption

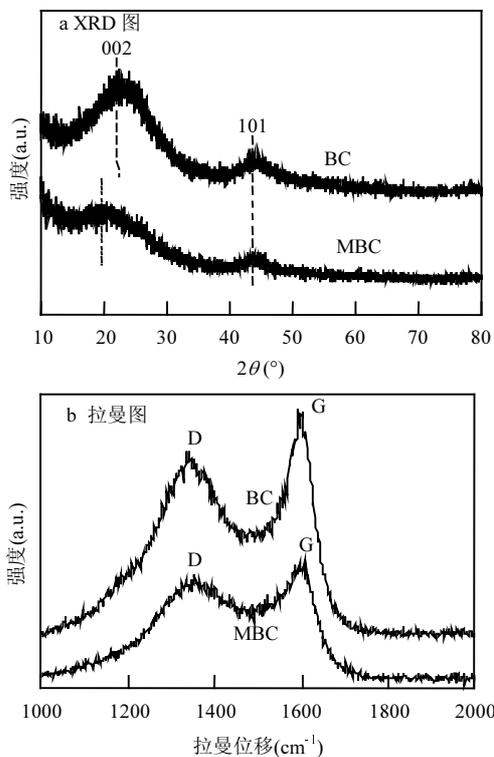


图4 BC 与 MBC 的 XRD 及 Raman 光谱图

Fig.4 XRD and Raman spectra of BC and MBC

如图 4b 所示,两种生物炭的拉曼光谱均显现出了 D 段与 G 段的特征峰,这两段的存在表明了生物炭具有不均匀的碳微观结构,而这两条谱带的重叠表明存在大量的非晶态碳结构.两种生物炭的 G 带位置位于 $1597\sim 1621\text{cm}^{-1}$ 之间,而 D 带位于 $1332\sim 1335\text{cm}^{-1}$ 之间.一般可通过 D-G 谱峰的强度比来判断生物炭的结构无序程度,其结果与 I_D/I_G 的值成正比^[30].BC 和 MBC 的 I_D/I_G 值分别为 1.29 和 1.36,这表明这两种生物炭具有一定的石墨化程度,但 BC 的石墨化程度要稍高于 MBC,推测可能是裂解过程中多孔结构的形成使得 MBC 的缺陷程度更高^[19].

2.2 投加量影响

BC 与 MBC 的不同投加量对 OTC 吸附去除的影响如图 5a 所示.可以看到,BC 对 OTC 的吸附能力有限,但随着其投加量的增加,其去除率在逐渐提高;在相同的投加量时,MBC 相比于 BC 有着更高的去除效率和更大的吸附量,说明 CH_3COOK 活化可以显著提高 BC 对 OTC 的吸附性能.相比于 BC, MBC 有着更高的比表面积(表 1)、更多的含氧官能团(图 3),这可能是 MBC 对 OTC 有着更好的去除性能的原因.同时可以看出,随着投加量的增大, MBC 对 OTC 的去除效率在升高,然而吸附量却出现了降低的趋势.较高的去除效率是因为总表面官能团的增多和有效接触面积的增加所致;在高投加量下,OTC 吸附量的下降是因为活性点位的重叠降低了 OTC 的有效接触面,增加了 OTC 扩散路径的长度.在 MBC 的投加量为 0.5g/L 时,对 OTC 的去除率就达到了 83.79%.因此在后续的研究中,选择 MBC 作为吸附剂,投加量设定为 0.5g/L .

2.3 不同 pH 值影响

由图 5b 可知,溶液 $\text{pH}=2$ 时,MBC 对 OTC 的吸附量达到最大值 180.80mg/g ;溶液 pH 值在 3~8 时, MBC 对 OTC 的吸附量相比于 $\text{pH}=2$ 出现了一定程度的降低,但仍然保持在 165mg/g 左右;随着溶液的 pH 值继续增大,MBC 对 OTC 的吸附量明显下降,在 $\text{pH}=11$ 时,改性生物炭对 OTC 的吸附量下降到了 120.55mg/L .

pH 值可以影响吸附质的溶解度,改变其在溶液中的存在形式.OTC 有 3 个不同的 pK_a ,在不同 pH 条件下会以 3 种不同的主要形式存在:阳离子 OTC^+ ($\text{pH}<3.27$)、中性分子 OTC^0 ($3.27<\text{pH}<7.32$)、阴离子

OTC⁻(pH>7.32)^[31].测得MBC的pH_{PZC}为3.41(图5b),当溶液pH值低于pH_{PZC}时,MBC表面电荷被质子化(即正电荷),反之带负电荷^[13].在3.27<pH<7.32时,OTC⁰占据主导地位,此时MBC表面带有轻微的正电荷(3.27<pH<3.41)或负电荷(3.41<pH<7.32),这使得静电力或斥力达到最小值.因此在pH值为3~8时,MBC对OTC的吸附量基本相同;值得注意的是,在pH=2时,此时MBC表面带正电荷,而OTC分子也以阳离子形式存在.尽管静电斥力发生,MBC对OTC仍有很高的吸附量,这说明MBC与OTC分子之间有着其他的相互作用(强烈的氢键作用、阳离子- π 和 π - π EDA作用^[32]).有研究发现OTC的共轭烯醇结构可以与极化的类石墨烯结构发生强烈的 π - π EDA作用^[13],这是生物炭吸附四环素类有机物的重要作用之一.阳离子- π 键主要是由阳离子诱导的作用于阳离子与富 π 电子芳香结构的永久四极之间的极化和静电力^[33],OTC分子上的易于质子化的氨基极易与MBC上的石墨化结构发生阳离子- π 键作用^[34].OTC分子和MBC表面电荷都取决于pH值,pH值的增大有利于OTC分子上带电荷的氨基和烯醇基团以及MBC上的羧基等基团的脱质子化.因此随着pH值的增大,MBC与OTC之间的阳离子- π 键作用和 π - π EDA作用都会减弱^[35];另一方面,随着pH值升高,MBC表面所带负电荷会与阴离子形式的OTC分子发生静电斥力作用,导致吸附效果变差.因此在pH>8时,MBC对OTC的吸附量在逐渐降低.尽管在碱性条件下,氢键作用、阳离子- π 键作用和 π - π EDA作用力都发生了一定程度的减弱,且静电斥力的增大阻碍了吸附反应的进行,MBC对OTC的吸附量仍然可以达到120mg/g(pH=11),说明孔填充作用在吸附过程中起主导作用.

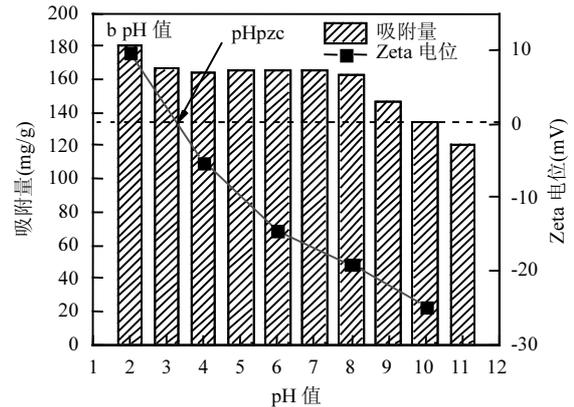
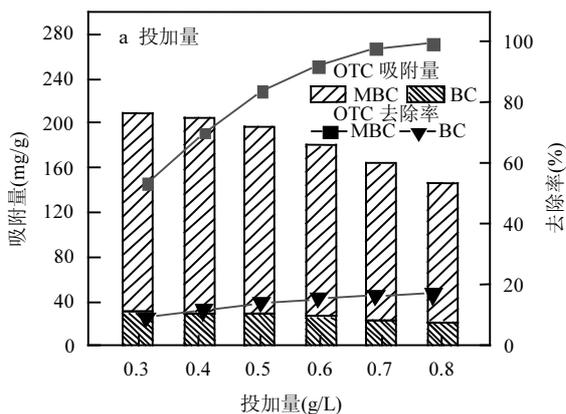


图5 吸附剂投加量与pH值对OTC去除影响

Fig.5 Effect of adsorbent dosage and pH value on OTC removal

2.4 吸附时间对OTC去除的影响

探究了不同浓度条件下MBC对OTC的吸附去除过程.如图6a所示,不同OTC浓度下,MBC对OTC的吸附去除有着相同的趋势,而达到吸附平衡的时间由于浓度的不同而有所差别.吸附初期,MBC对OTC的吸附去除十分迅速,吸附量急剧增大,而后随着吸附的进行,吸附速率缓慢下降,最终达到吸附平衡.这是因为在吸附初期,MBC上充满着大量的可吸附点位,OTC被迅速的吸附到MBC表面;随着吸附的进行,可吸附点位在逐渐减少,表面吸附即将达到饱和状态,OTC分子由表面向内部迁移,随着扩散阻力的增大,吸附量的增速逐渐降低;当生物炭的吸附点位被全部占据后,吸附随之达到饱和状态.在OTC浓度为30mg/L时,60min即可达到吸附平衡;而在溶液浓度为100mg/L时,在300min达到了吸附平衡,平衡吸附量为166.24mg/g.这是因为,OTC浓度低时,MBC表面活性位充足,吸附主要发生在外表面;而OTC浓度较高时,除外表面吸附外,部分OTC分子进入MBC孔道内部,与外表面吸附相比,孔道扩散要慢得多是导致其达到吸附平衡需要较长时间的原因^[36].

利用准一级、准二级和伊洛维奇动力学方程对吸附动力学数据进行拟合,相关模型公式如(3)-(5)式所示:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = (k_2 q_e^2 t) / (1 + k_2 q_e t) \quad (4)$$

$$q_t = 1 / \beta \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (5)$$

式中: q_t 为吸附时间为 t 时的吸附量,mg/g; q_e 为平衡

状态下的吸附容量,mg/g, k_1, k_2 表示反应速率常数; α, β 分别表示初始吸附速率常数和吸附过程中与活化能有关的参数。

相关吸附模型的拟合曲线见图 6b~e,拟合参数见表 3.相比于准一级模型和伊洛维奇模型,准二级动力学模型可以更好的拟合 MBC 吸附 OTC 的动力学试验数据(模型相关系数 R^2 为 0.939~0.962),这说明准二级动力学可以很好的描述 MBC 对 OTC 的吸附过程.一般来说,准二级动力学可以描述孔填充、共价键形成和电子交换等作用,所以可以说 MBC 对 OTC 的整个吸附过程与物理吸附和化学吸附密切相关^[37].

为了进一步探讨 OTC 在 MBC 上的扩散机理,本文引用了颗粒内扩散模型,其表达式如(6)式所示:

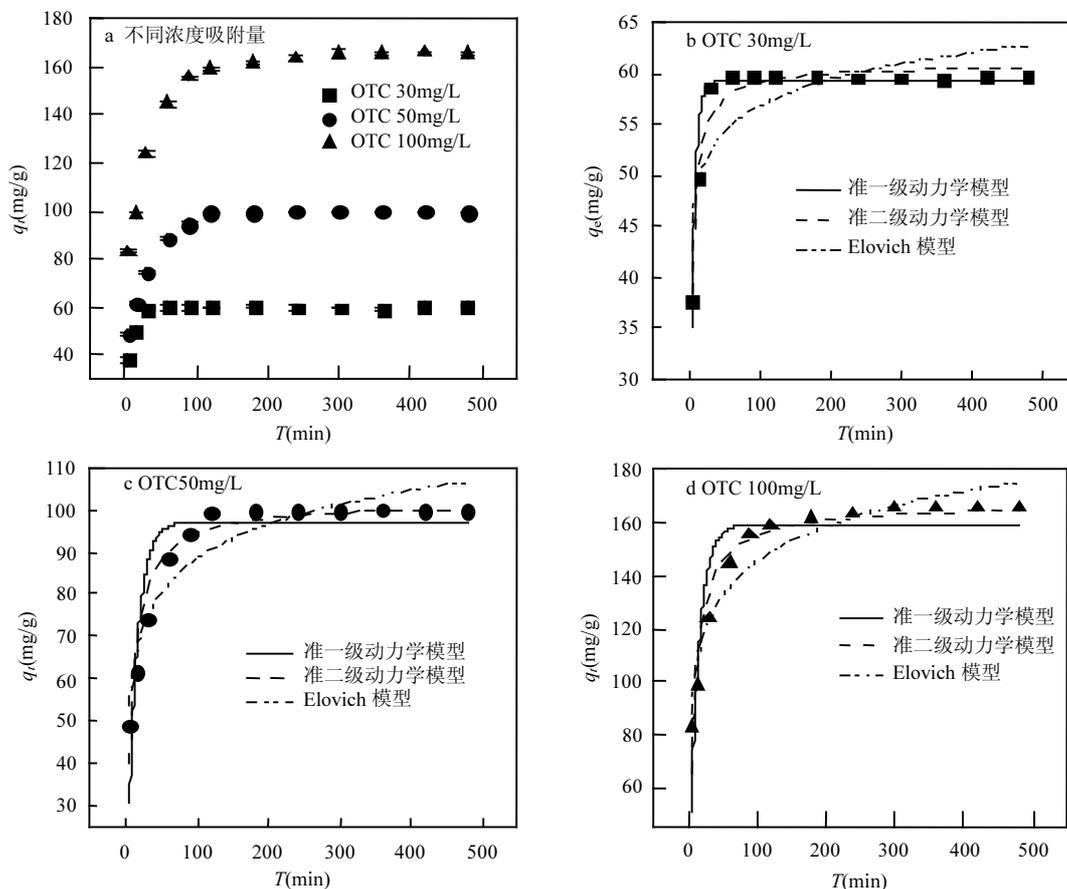
$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C_i \quad (6)$$

式中: k_{id} 为吸附剂颗粒内扩散速率常数,mg/g min^{-1/2}; C_i 值表示边界层对吸附过程影响的常数.其拟合结果如图 6e 所示,可以看出 MBC 对 OTC 的吸附过程基本可以分为 3 个阶段(低浓度时只有两个阶段,可能是浓度太低,而 MBC 上吸附点位太多,很快将低浓度的 OTC 分子吸附在表面).第一阶段主要为外扩散阶段,在此阶段 OTC 分子跨过水膜到达 MBC 表面;第二阶段为内扩散阶段,OTC 在 MBC 的孔隙结构内扩散,反映了颗粒内扩散的速率;第三阶段为吸附平衡阶段,此时 MBC 对 OTC 的吸附达到饱和状态.因为 3 个阶段的拟合直线均未通过原点,且 C_i 的值不为 0,所以颗粒内扩散作用并不是唯一的限制吸附过程的步骤^[7].

表 3 MBC 去除 OTC 的吸附动力学参数

Table 3 The adsorption kinetic parameters of OTC by MBC

OTC 溶液浓度 (mg/L)	准一级动力学		准二级动力学		Elovich 模型		
	$K_1(\text{min}^{-1})$	R^2	$K_2[\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})]$	R^2	$\alpha[\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min})]$	$\beta(\text{g}/\text{mg})$	R^2
30	0.179	0.921	0.0056	0.962	126269	0.264	0.667
50	0.074	0.816	0.0013	0.948	229.38	0.0858	0.907
100	0.075	0.793	0.0007	0.939	374.531	0.0521	0.919



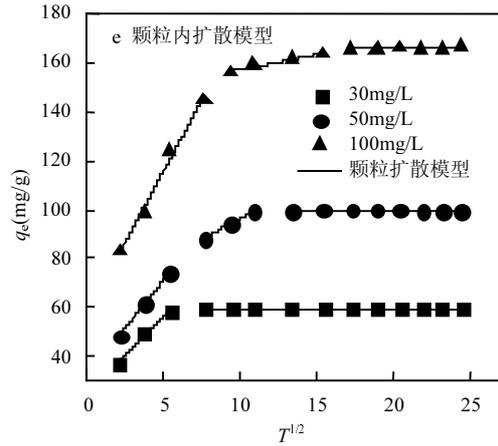


图 6 MBC 吸附 OTC 的动力学拟合曲线

Fig.6 Fitting curves of OTC adsorption kinetics by MBC

2.5 吸附平衡

如图 7 所示,随着温度的升高,平衡吸附量也提高,这表明升高温度有利于 OTC 去除.采用 Langmuir 和 Freundlich 这两种模型来拟合生物炭在 OTC 溶液中的等温吸附平衡. Langmuir 和 Freundlich 模型的公式分别如(7)~(8)式所示:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{7}$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \tag{8}$$

式中: q_e 为达到吸附平衡时的吸附量,mg/g; q_m 是吸附剂理论最大吸附量,mg/g; C_e 为吸附平衡时的溶液浓度,mg/L; K_L 是 Langmuir 常数,L/g; K_f 是 Freundlich 常数, $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n}/\text{g}$; $1/n$ 是异质性因素.

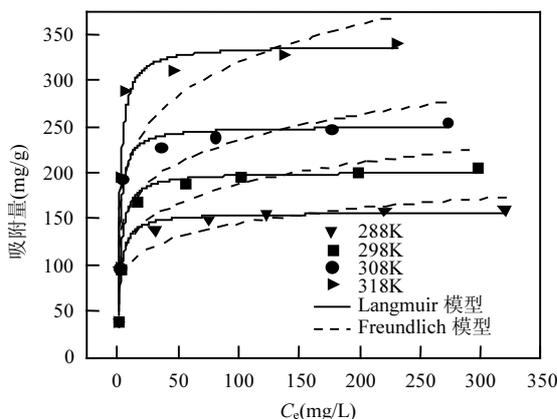


图 7 MBC 吸附 OTC 的吸附平衡拟合曲线

Fig.7 Fitting curves of OTC adsorption equilibrium by MBC

模型拟合参数见表 4,拟合曲线见图 7.结果显示,与 Freundlich(相关系数 R^2 为 0.75~0.85)模型相比,Langmuir(相关系数 R^2 为 0.94~0.99)可以更好地

描述 MBC 对 OTC 的吸附平衡规律.这说明 MBC 对 OTC 的吸附主要为单分子层吸附,MBC 是一个均质的表面,且其上面的点位是均匀分布的^[38].根据 Langmuir 可得到 MBC 对 OTC 的最大吸附量为 353mg/L;同时,可以看到拟合的 Freundlich 模型中 3 个 $1/n$ 的值均小于 0.5,这说明 MBC 对 OTC 的吸附是较易发生的^[39].

表 4 OTC 在 MBC 上的吸附等温线模型拟合参数

Table 4 Isotherm model parameters for OTC adsorption on MBC

生物炭	温度(K)	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		K_1	$q_m(\text{mg/g})$	R^2	K_2	$1/n$	R^2
MBC	288	0.489	161	0.9675	71.03	0.1552	0.8456
	298	0.450	205	0.9889	85.65	0.1695	0.8572
	308	0.613	262	0.9428	104.04	0.1609	0.7752
	318	0.537	353	0.9672	130.42	0.1730	0.7575

2.6 吸附热力学分析

用热力学参数反映吸附过程的能量变化通过 (9)~(10)式可计算出相关热力学参数焓变 ΔH° (KJ/mol)、熵变 ΔS° [J/(mol·K)]、吉布斯自由能变 ΔG° (kJ/mol).

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \tag{9}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \tag{10}$$

式中: R 为气体常数,8.314J/(mol·K), T 为反应的热力学温度, K_D 为平衡状态时溶液体系的分配系数.参数计算结果见表 5,在 3 种温度下, ΔG° 值均小于零,说明 MBC 对 OTC 的吸附去除是自发过程;同时,温度由

低到高时,对应的吉布斯自由能变 ΔG° 值也由大变小,这说明升高温度有利于 MBC 对 OTC 的吸附;焓变 ΔH° 值大于零,说明吸附过程为吸热反应,随温度升高吸附量增大;通常来说,当焓变的值在 0~20kJ/mol 时,物理吸附占据着主导作用^[40],由表 5 可知 ΔH° 的值为 3.002kJ/mol,说明 MBC 对 OTC 的吸附过程中主要是物理吸附; ΔS° 的值为 58.345J/(mol·K)(>0),说明固-液体体系无序排列程度增大,这是因为在吸附过程中,溶液中的 OTC 分子从无序态吸附到 MBC 表面形成了规则态,随后自由度降低;水在 MBC 表面的解吸过程是从有序到无序的过程;由于 OTC 分子体积远大于水分子体积,在 OTC 分子吸附到 MBC 表面时,吸附在 MBC 上的多个水分子被解吸,因此吸附过程的 $\Delta S^\circ > 0$ ^[41].

表 5 MBC 吸附 OTC 的热力学参数

Table 5 Thermodynamics parameters for OTC adsorption on MBC

生物炭	T(K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° [J/(mol·K)]
MBC	288	-13.780	3.002	58.345
	298	-14.402		
	308	-15.006		
	318	-15.519		

2.7 吸附机理

具有高比表面积和高孔隙体积的碳质材料由于具有明显的孔隙填充作用,会促进有机质的吸附^[42].MBC 具有发达的孔隙结构和较高的比表面积,OTC 分子可以通过物理扩散作用被去除.为了探究具体作用程度,对吸附 OTC 前后的 MBC 做了孔容、孔径与比表面积分析,具体数值列入表 1. 可以看到,改性生物炭的比表面积为 1147.80m²/g,而吸附 OTC 后的 MBC 的比表面积为 372.48m²/g,吸附前的孔体积为 0.651cm³/g,而吸附后的孔体积为 0.199cm³/g,其他相关数据均随着 OTC 的吸附而大量减少,说明孔填充作用在吸附过程中占据了主要作用,这也与不同 pH 值对 MBC 吸附 OTC 影响分析和吸附热力学分析的结果保持一致;在不同 pH 值对 OTC 的吸附实验分析中,静电引力作用很小,可以忽略不计,因此静电引力不是 MBC 吸附 OTC 的机理;氢键作用是生物炭去除四环素类有机物的重要作用之一,因为生物炭表面富含羧基与羟基等官能团,能与 OTC 分子中的羟基、羧

基、氨基等官能团形成氢键作用而使之被去除^[26].吸附 OTC 后的 MBC 表面红外光谱图(图 3)与吸附前 MBC 光谱图相比发生了许多变化,位于 3436cm⁻¹ 处的 O-H 吸收峰的峰强度明显增大,说明 MBC 上的官能团 O-H 与 OTC 分子发生了强烈的氢键作用,促进了 OTC 分子的吸附^[43],同样可以看到位于 1114 与 1053cm⁻¹ 处的 C-O 及 675cm⁻¹ 处的 C-H 的吸收峰都发生了一定程度的偏移,说明其与 OTC 分子中的羟基、胺基和烯酮部分也发生了氢键作用,因此氢键作用是 MBC 吸附去除 OTC 的作用之一;在前文的不同 pH 值对 OTC 吸附影响实验中,分析了阳离子- π 键作用和 π - π 堆积作用的存在及对 MBC 吸附 OTC 的影响,吸附 OTC 后的 MBC 的红外光谱图显示位于 1628cm⁻¹ 处的 C=C 的吸收峰发生了位置偏移和峰强度的增大,说明 MBC 确实提供了 π 电子,从而与 OTC 分子中的芳香结构和氨基结构发生了阳离子- π 键作用和 π - π 堆积作用^[44],促进了 MBC 对 OTC 的吸附,因此阳离子- π 键作用和 π - π 堆积作用也参与了 MBC 吸附去除 OTC 的过程.

由以上分析可知,孔填充作用是 MBC 去除 OTC 的主导吸附机理,氢键作用、 π - π 键堆积作用、阳离子- π 键作用为次要吸附机理,作用机理图见图 8.

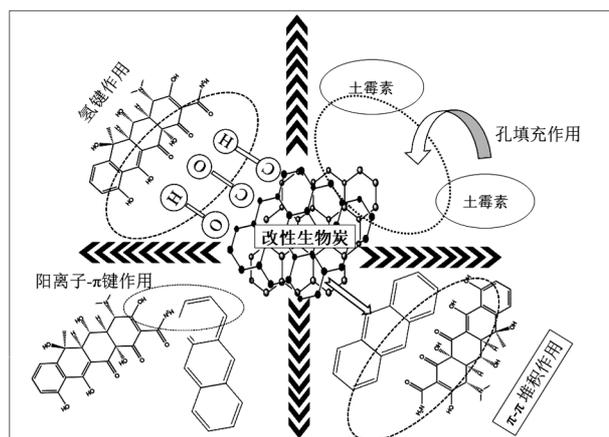


图 8 MBC 吸附 OTC 机理

Fig.8 Mechanism of OTC adsorption on MBC

2.8 改性生物炭再生

吸附剂的循环再生性能作为衡量其是否为高性能优质材料的标准之一,直接决定着吸附剂的生产成本及大规模应用的潜力.前文结果表明,随着 pH

值的升高, MBC 对 OTC 的吸附量降低, 因此选择浓度为 0.5mol/L 的 NaOH 溶液作为解吸剂来进行 MBC 的再生, 5 次再生实验的结果如图 9 所示. 可以看到, 经过再生后, MBC 的吸附性能都有一定程度的降低, 在经过 5 次再生实验后, 吸附量由 166.24mg/g 降至 108.55mg/g, 此时 MBC 对 OTC 的去除率仍能达到原始去除率的 65.3%.

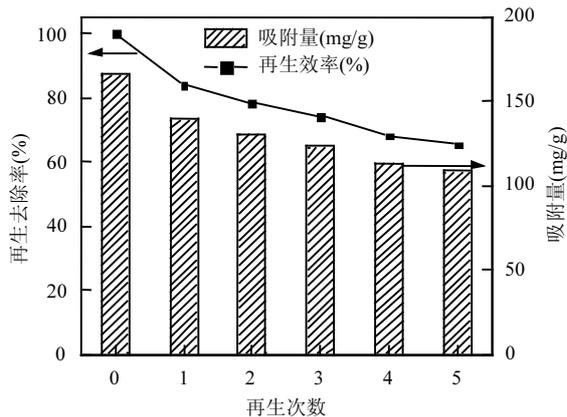


图 9 饱和 MBC 的再生实验

Fig.9 The regeneration experiment of saturated MBC

在再生过程中, 大量的 OH^- 使得吸附剂表面 pH 值发生变化而带负电荷, 降低了 OTC 与 MBC 之间的范德华力和化学键强度^[45], 这是解吸的主要原理; 同时, 在溶液的 $\text{pH} > 7.32$ 时, OTC 以阴离子的形式存在, 而 MBC 的表面此时带负电荷, 静电斥力的增强打破了吸附质与吸附剂之间键强度的平衡, 使得 OTC 在 MBC 上脱附. OTC 的结构式如图 10 所示, 在碱性条件下, OTC 分子的 C 环会发生开裂而失活, 因此其与 MBC 之间的 $\pi-\pi$ 堆积作用力会被破坏. 分析再生 MBC 的红外光谱图(图 3)可知, 相比于吸附 MBC 后的光谱图, 位于 1631cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 峰强度发生了明显降低, 同时位置发生了一定程度的偏移, 说明 OTC 与 MBC 之间的 $\pi-\pi$ 堆积作用力被破坏, 造成 OTC 在 MBC 上的脱附. 另外可以看到, 再生的 MBC 与原始的 MBC 相比, 在 1631cm^{-1} 处峰的强度也有轻微降低, 说明在碱性条件下 MBC 的石墨化结构也有轻微的破坏, 这是再生效率随着再生次数的增加而下降的原因之一; 同时 MBC 再生过程中, 其孔洞结构会发生一定程度的堵塞, 仅靠简单的清洗难以解决^[46]. 因此在 5 次再生后, MBC 对 OTC 的吸附效率下降到了

原始去除率的 65.3%.

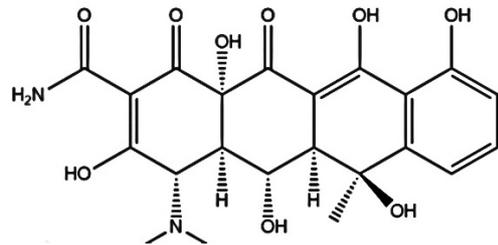


图 10 OTC 的分子结构图

Fig.10 The molecular structure of OTC

综上, 本文制备的生物炭 MBC 具有良好的再生性能, 是一种可靠的高性能吸附材料.

2.9 与其他生物炭的比较

生物炭的原料来源不同, 不同的活化方式也有差别, 因此很难比较不同改性生物炭的性能, 但通常还是可以通过最大吸附量和比表面积来大致评价不同生物炭的吸附性能^[13]. 如表 6 所示, 对于同种原料, 活化剂的添加与否可以直接影响到生物炭的吸附性能, 直接高温裂解的生物炭去除 OTC 的平均能力比较低, 如木薯渣^[47](3.33mg/g)、花椰菜叶片^[2](35.34mg/g), 而木薯废渣在添加 KOH 作为活化剂后, 吸附量是以前的 3 倍; 不同的原材料也会影响制备生物炭的性能, 同使用 H_3PO_4 作为活化剂, 农林废弃物^[48]、茶渣^[49]、花生壳^[50]的比表面积与最大吸附量都有差别, 而他们的效率基本都与本文制备的 MBC 相当甚至低于 MBC. 使用 KOH 作为活化剂有着更好的吸附性能, 柚子皮和葡萄糖作为原料制备的生物炭的最大吸附量分别达到了 407.5 和 813.80mg/g, 优于本研究制备的 MBC, 然而 H_3PO_4 和 KOH 对设备的腐蚀效果相比于 CH_3COOK 要严重的多.

改性生物炭 MBC 的产率为 36.7%, 以生产 1t MBC 为例, 盐酸浓度 1mol/L, 回收率为 50%, 活化剂用量 1:2, 回收率 75%, 对主要原料、用电量、氮气量、水量及人工费等进行简单分析计算(表 7), 改性生物炭 MBC 的生产成本约为 5700 元/t, 而市场上所售的不同类型的活性炭价格基本都在 10000 元/t 以上^[51]; 此外, 市售活性炭总比表面积范围在 1000~1500 m^2/g , 而本文制备的 MBC 比表面积为 1147 m^2/g , 与商业活性炭相当. 同时, 以菱角皮为原材料制备生物炭, 不但减少了环境污染, 而且可以创造一定经济效益, 达到了以废治废的目的.

表 6 与其他吸附剂的比较

Table 6 Comparison with other adsorbents

吸附剂	原料	活化剂	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$T(\text{K})$	$Q_{\text{max}}(\text{mg}/\text{g})$	参考文献
森林残物炭	林业废弃物	H_3PO_4	354.02	313	263.8	[48]
残木生物炭	木业废弃	H_3PO_4	323.82	313	254.1	
木薯渣生物炭	木薯渣	-	75.30	298	3.33	[47]
木薯渣活化生物炭		KOH	128.42	298	10	
菜花叶生物炭	菜花叶	-	53.31	298	35.34	[2]
茶渣生物炭	茶渣	H_3PO_4	824	313	374.07	[49]
柚皮生物炭	柚皮	KOH	2457.37	313	407.5	[8]
浒苔基生物炭	浒苔	-	643	298	103.31	[52]
活性炭气凝胶	葡萄糖	KOH	2413	303	813.80	[53]
花生壳活性炭	花生壳	H_3PO_4	481.45	318	139.526	[50]
改性菱角皮生物炭	菱角皮	CH_3COOK	1147.80	318	353	本研究

表 7 改性生物炭的成本分析

Table 7 The cost analysis of MBC

名称	消耗量	单价	总价(元)
菱角壳	2.72t	0	0
乙酸钾	1.36t	2100 元/t	2856
盐酸	400L	400 元/t	160
氮气	25 瓶	50 元/瓶	1250
水	20t	4 元/t	80
电	1500kW·h	0.5 元/(kW·h)	750
人工及其他			600
合计			5696

3 结论

3.1 CH_3COOK 活化生物炭可显著提高其表面性能和孔隙结构,强化生物炭对 OTC 的去除效能。

3.2 OTC 在 MBC 上的去除效能随吸附剂用量和吸附时间的增加而增加;升高温度有利于 OTC 的去除;pH 值在 3~8 范围内,MBC 对 OTC 的吸附去除效能较高且稳定(165mg/g 左右);OTC 浓度增加达到吸附平衡所需时间显著增加。

3.3 MBC 对 OTC 吸附去除是一个吸热、熵驱动自发过程,拟二级动力学模型可很好地描述其动力学过程,其等温吸附平衡规律符合 Langmuir 模型,最大吸附量可达 353mg/g。

3.4 MBC 对 OTC 的吸附机理有孔填充作用,氢键作用、 π - π 键相互作用以及阳离子- π 键作用,其中孔填充作用是主导的吸附机理。

参考文献:

[1] Zhang Q Q, Ying G G, Pan C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source

analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance [J]. Environmental Science & Technology, 2015,49(11):6772-6782.

- [2] Wang Z W, Yang X, Qin T T, et al. Efficient removal of oxytetracycline from aqueous solution by a novel magnetic clay-biochar composite using natural attapulgite and cauliflower leaves [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019,26(8):7463-7475.
- [3] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, et al. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges [J]. Science of the Total Environment, 2015,532:112-126.
- [4] Yang X, Xu G R, Yu H R, et al. Preparation of ferric-activated sludge-based adsorbent from biological sludge for tetracycline removal [J]. Bioresource Technology, 2016,211:566-573.
- [5] Yadav N, Maddheshiaya D N, Rawat S, et al. Adsorption and equilibrium studies of phenol and para-nitrophenol by magnetic activated carbon synthesised from cauliflower waste [J]. Environmental Engineering Research, 2020,25(5):742-752.
- [6] Al-Wabel M I, Al-Omran A, El-Naggar A H, et al. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes [J]. Bioresource Technology, 2013,131:374-379.
- [7] 王彤彤,崔庆亮,王丽丽,等. Al 改性柠条生物炭对 P 的吸附特性及其机制 [J]. 中国环境科学, 2018,38(6):2210-2222.
- Wang T T, Cui Q L, Wang L L, et al. Adsorption characteristics and mechanism of phosphate from aqueous solutions on Al modification biochar produced from Caragana Korshinskii [J]. China Environmental Science, 2018,38(6):2210-2222.
- [8] Cheng D L, Ngo H H, Guo W S, et al. Feasibility study on a new pomelo peel derived biochar for tetracycline antibiotics removal in swine wastewater [J]. Science of the Total Environment, 2020, 720:137662.
- [9] 武丽君,王朝旭,张峰,等. 玉米秸秆和玉米芯生物炭对水溶液中无机氮的吸附性能 [J]. 中国环境科学, 2016,36(1):74-81.
- Wu L J, Wang C X, Zhang F, et al. The adsorption characters of inorganic nitrogen in aqueous solution by maize straw- and corn cob-derived biochars [J]. China Environmental Science, 2016, 36(1):74-81.
- [10] 江燕. 菱角壳化学成分及体外生物活性研究 [D]. 杭州:浙江工业

- 大学, 2019.
- Jiang Y. Investigation on chemical constituents and in vitro bioactivities of *trapa* Sp. pericarps [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2019.
- [11] Cha J S, Park S H, Jung S C, et al. Production and utilization of biochar: A review [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016,40:1-15.
- [12] Chen T W, Luo L, Deng S H, et al. Sorption of tetracycline on H_2PO_4 modified biochar derived from rice straw and swine manure [J]. *Bioresource Technology*, 2018,267:431-437.
- [13] 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.
- [14] Heidarinejad Z, Rahmanian O, Fazlzadeh M, et al. Enhancement of methylene blue adsorption onto activated carbon prepared from date press cake by low frequency ultrasound [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018,264:591-599.
- [15] Yang E B, Yao C L, Liu Y C, et al. Bamboo-derived porous biochar for efficient adsorption removal of dibenzothiophene from model fuel [J]. *Fuel*, 2018,211:121-129.
- [16] Gao Y, Yue Q Y, Gao B Y, et al. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,746:141094.
- [17] Zhang B P, Yang D J, Qiu X Q, et al. Influences of aggregation behavior of lignin on the microstructure and adsorptive properties of lignin-derived porous carbons by potassium compound activation [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020,82:220-227.
- [18] Premarathna K S D, Rajapaksha A U, Adassoriya N, et al. Clay-biochar composites for sorptive removal of tetracycline antibiotic in aqueous media [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019,238:315-322.
- [19] 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.
- Yang Q L, Wu P X. Preparation of modified porous biochar and its adsorption properties for tetracycline in water [J]. *Journal of Environmental Science*, 2019,39(12):3973-3984.
- [20] 郭明帅,王 菲,张学良,等. 改性生物炭活化过硫酸盐对水中苯和氯苯的去除机制 [J]. *中国环境科学*, 2020,40(12):5280-5289.
- Guo M S, Wang F, Zhang X L, et al. Removal mechanism of benzene and chlorobenzene in water by modified biochar activates persulfate [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(12):5280-5289.
- [21] 张智霖,丁 磊,周 强,等. 响应曲面法优化木薯酒精污泥基活性炭制备及对没食子酸的吸附性能 [J]. *过程工程学报*, 2021,21(7):794-806.
- Zhang Z L, Ding L, Zhou Q, et al. Optimization of preparation of cassava alcohol sludge-based activated carbon by response surface methodology and its adsorption properties for gallic acid [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2021,21(7):794-806.
- [22] 马锋锋,赵保卫,刁静茹,等. 磁性生物炭对水体中对硝基苯酚的吸附特性 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(1):170-178.
- Ma F F, Zhao B W, Diao X J, et al. Adsorption characteristics of p-nitrophenol removal by magnetic biochar [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(1):170-178.
- [23] An G H, Koo B R, Ahn H J. Activated mesoporous carbon nanofibers fabricated using water etching-assisted templating for high-performance electrochemical capacitors [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016,18(9):6587-6594.
- [24] Li Q, Mu J H, Zhou J, et al. Avoiding the use of corrosive activator to produce nitrogen-doped hierarchical porous carbon materials for high-performance supercapacitor electrode [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019,832:284-292.
- [25] Wang H, Wang X J, Ma J X, et al. Removal of cadmium (II) from aqueous solution: A comparative study of raw attapulgite clay and a reusable waste-struvite/attapulgite obtained from nutrient-rich wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017,329:66-76.
- [26] 张娟香,赵保卫,马锋锋,等. 造纸污泥生物炭对四环素的吸附特性及机理 [J]. *中国环境科学*, 2020,40(9):3821-3828.
- Zhang J X, Zhao B W, Ma F F, et al. Adsorption characteristics and mechanism of tetracycline by biochars derived from paper industry sludge [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(9):3821-3828.
- [27] Xiao B Y, Dai Q, Yu X, et al. Effects of sludge thermal-alkaline pretreatment on cationic red X-GRL adsorption onto pyrolysis biochar of sewage sludge [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018,343:347-355.
- [28] Parshetti G K, Chowdhury S, Balasubramanian R. Hydrothermal conversion of urban food waste to chars for removal of textile dyes from contaminated waters [J]. *Bioresource Technology*, 2014,161:310-319.
- [29] 王 亮,田伟君,乔凯丽,等. 改性大豆秸秆生物炭对咪唑乙烟酸的吸附 [J]. *中国环境科学*, 2020,40(10):4488-4495.
- Wang L, Tian W J, Qiao K L, et al. Sorption characteristics and mechanism of imazethapyr by modified soybean straw biochar [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(10):4488-4495.
- [30] 魏啸楠,张 倩,李 孟,等. 磷酸改性生物炭负载硫化锰去除废水中重金属镉 [J]. *中国环境科学*, 2020,40(5):2095-2102.
- Wei X N, Zhang Q, Li M, et al. Removal of cadmium in wastewater by phosphoric acid modified biochar supported manganese sulfide [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(5):2095-2102.
- [31] Sun Y Y, Yue Q Y, Gao B Y, et al. Preparation of activated carbon derived from cotton linter fibers by fused NaOH activation and its application for oxytetracycline (OTC) adsorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012,368:521-527.
- [32] Zhu X D, Liu Y C, Qian F, et al. Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal [J]. *Bioresource Technology*, 2014,154:209-214.
- [33] Yang F, Zuo W, Liu H, et al. Ion-migration and carrier-recombination inhibition by the cation- π interaction in planar perovskite solar cells [J]. *Organic Electronics*, 2019,75:105387.
- [34] Ji L L, Chen W, Duan L, et al. Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: A comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009,43(7):2322-2327.
- [35] Gao Y, Li Y, Zhang L, et al. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012,368:540-546.

- [36] Zhang P, Li Y, Cao Y, et al. Characteristics of tetracycline adsorption by cow manure biochar prepared at different pyrolysis temperatures [J]. *Bioresource Technology*, 2019,285:121348.
- [37] 李蕊宁,王兆炜,郭家磊,等.酸碱改性生物炭对水中磺胺嘧啶的吸附性能研究 [J]. *环境科学学报*, 2017,37(11):4119-4128.
Li R N, Wang Z W, Guo J L, et al. Adsorption characteristics of sulfathiazole in aqueous solution by acid/alkali modified biochars [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017,37(11):4119-4128.
- [38] 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.
Zhao Z W, Chen C, Liang Z J, et al. Enhanced adsorption activity of manganese oxide-modified biochar for the removal of tetracycline from aqueous solution [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021,40(1):194-201.
- [39] Cao D Q, Yang W Y, Wang Z, et al. Role of extracellular polymeric substance in adsorption of quinolone antibiotics by microbial cells in excess sludge [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019,370:684-694.
- [40] Chen Y, Wang B, Xin J, et al. Adsorption behavior and mechanism of Cr(VI) by modified biochar derived from *Enteromorpha prolifera* [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018,164:440-447.
- [41] Zhou J H, Ma F, Guo H J. Adsorption behavior of tetracycline from aqueous solution on ferrous oxide nanoparticles assisted powdered activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,384:123290.
- [42] 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.
- [43] Shen Q B, Wang Z Y, Yu Q, et al. Removal of tetracycline from an aqueous solution using manganese dioxide modified biochar derived from Chinese herbal medicine residues [J]. *Environmental Research*, 2020,183:109195.
- [44] Zhao H X, Lang Y H. Adsorption behaviors and mechanisms of florfenicol by magnetic functionalized biochar and reed biochar [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018,88:152-160.
- [45] Kow S H, Fahmi M R, Abidin C Z A, et al. Regeneration of spent activated carbon from industrial application by NaOH solution and hot water [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016,57(60):29137-29142.
- [46] Hu Z T, Ding Y, Shao Y, et al. Banana peel biochar with nanoflake-assembled structure for cross contamination treatment in water: Interaction behaviors between lead and tetracycline [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,420:129807.
- [47] Luo J W, Li X, Ge C J, et al. Sorption of norfloxacin, sulfamerazine and oxytetracycline by KOH-modified biochar under single and ternary systems [J]. *Bioresource Technology*, 2018,263:385-392.
- [48] Aghababaei A, Ncibi M C, Sillanpaa M. Optimized removal of oxytetracycline and cadmium from contaminated waters using chemically-activated and pyrolyzed biochars from forest and wood-processing residues [J]. *Bioresource Technology*, 2017,239:28-36.
- [49] Kan Y J, Yue Q Y, Li D, et al. Preparation and characterization of activated carbons from waste tea by H₃PO₄ activation in different atmospheres for oxytetracycline [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017,71:494-500.
- [50] Djedouani D, Chabani M, Amrane A, et al. Application of shrinking core model to the adsorption of oxytetracycline onto peanut hull-derived activated carbon in a closed-loop fixed-bed reactor [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016,57(30):14304-14314.
- [51] 卢丹钰.基于水热碳化法制备碱木质素基活性炭的结构、性能与评价 [D]. 北京:北京林业大学, 2020.
Lu D Y. Structure, Performance and evaluation of soda lignin based activated carbon prepared by hydrothermal carbonization.[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2020.
- [52] Ma Y, Wang J, Zhang Y. 'Green tide' to biochar: preparation and adsorption isotherms for three typical organic pollutants [J]. *Progress In Reaction Kinetics and Mechanism*, 2018,43(1):30-40.
- [53] Li K R, Zhou M H, Liang L, et al. Ultrahigh-surface-area activated carbon aerogels derived from glucose for high-performance organic pollutants adsorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019,546:333-343.

作者简介: 余 剑(1996-),河南信阳人,安徽工业大学硕士研究生,主要从事水处理理论与技术研究.发表论文 1 篇。