

改性稻壳生物炭对水中金霉素和土霉素的吸附特征

宋红柚¹, 许中坚^{1,2,*}, 梅华贤¹

(1.湖南科技大学 化学化工学院,湖南 湘潭 411201; 2.湖南科技大学 资源环境与安全工程学院,湖南 湘潭 411201)

摘要:以稻壳生物炭(BC)为原料,采用KOH和KMnO₄进行改性,得到改性生物炭K-BC、Mn-BC和共改性生物炭K-Mn-BC。采用BET、SEM和FTIR等手段对其微观结构和组成进行表征,通过初始浓度、pH和温度等单因素实验研究改性前后生物炭对盐酸金霉素(CTC)、盐酸土霉素(OTC)的吸附行为和去除率影响。结果表明,KOH活化会制造更多的炭结构缺陷,比表面积和孔体积可达685.99 m²/g和0.34 cm³/g,较原始生物炭提高了1倍以上。准二级动力学和Freundlich模型可以较好地拟合生物炭吸附CTC和OTC的过程。热力学分析表明,稻壳生物炭对CTC、OTC的吸附是一个自发的吸热过程。溶液pH、二价阳离子对吸附影响比较大;稻壳生物炭吸附水中CTC、OTC主要是通过氢键作用、静电作用及 π - π 堆积作用。K-BC吸附效果较BC显著提高,且环境适应性更强,对水中CTC、OTC的去除具有较大的应用潜力。

关键词: 改性稻壳生物炭;金霉素;土霉素;吸附机制

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2024)05-0641-11 **DOI:** 10.3724/EE.1672-9250.2024.52.009

2015年以来国家先后发布了一系列法律法规禁止促生长用抗生素在饲料中的使用^[1]。2022年发布首批重点管控新污染物清单^[2],要求加强抗菌药物应用管理,实施兽用抗菌药使用减量化行动;但由于四环素类抗生素具有低成本、高质量和良好的抗菌活性,目前仍广泛应用于农业^[3-4]和人类治疗^[5-7],每年有大量含四环素类抗生素的工业和农业废水进入地表水^[4]。研究表明,我国地表水中存在68种抗生素^[8],四环素类抗生素的生产量和使用量均为全球第二,在中国则居第一^[9],特别是土霉素(OTC),因其广谱抗菌活性而成为全球最常用的抗生素^[10],是中国水体中检测频率最高的抗生素之一^[11]。中国抗生素10年调查报告显示,全国58个流域中,北方的海河、南方的珠江流域抗生素预测环境浓度值最高,比青藏高原湖区、高原湖泊及巢湖流域数值高出几十倍^[12]。目前,长江流域、珠江流域及东部平原湖区的地表水及河流湖泊的水体样品检测中,均发现了金霉素(CTC)和OTC污染^[13]。四环素类抗生素的广泛使用,使其成为土壤中主要污染物之一,中国渤海河口表层沉积物中OTC的最高浓度为4 695 ng/g^[14],长江三角洲的土壤中CTC检出浓度最高可达45.44 ng/g^[15]。CTC、OTC生产过程的废水经处理后虽能达到排放要求,但含量仍然较高,难以被生物代谢和降解,在环境中

大量残留,对环境和生物构成严重威胁。因此,高效处理CTC、OTC废水污染是一个亟需解决的重大环境问题。

我国是农业大国,稻壳产量十分巨大,2021年稻谷产量达到21 284.24万吨^[16]。稻壳作为典型的生物质资源,通过燃烧、热解和气化等方式可实现高值化综合利用,有效保障能源供给、改善环境污染、促进经济发展^[17]。在水处理过程中,吸附被广泛应用于污染物的去除。有报道活性炭^[18-19]、纳米材料^[20]、氧化铝^[21]等吸附剂对四环素的吸附,这些吸附剂虽有较高的吸附容量,但生产和再生成本比较高,不适用于大规模的水处理。生物炭原料来源广泛,廉价易得,制备工艺简单,环境友好,近年来被持续关注^[22]。改性稻壳生物炭对废水的吸附已有一些研究,Lou等^[23]将稻壳高温炭化、氢氟酸脱硅、氯化锌活化后加入Fe³⁺和Fe²⁺通过原位化学共沉淀法合成磁性稻壳炭,对水样中四环素有较好的吸附性,是一种很有潜力的吸附剂,但改性工序复杂且改性试剂毒性较大,可能存在对环境的二次污染;Li等^[24]将稻壳通过水热法和KMnO₄活化得到可再生生物炭,可有效去除废水中的染料;Herrera等^[25]发现热解的稻壳对阿奇霉素和红霉素去除率均高达95%以上。从目前的研究来看,稻壳炭对去除分子量大、从水源中去除的污染物具有较

收稿日期: 2023-10-19; 改回日期: 2024-01-25

第一作者简介: 宋红柚(1997—),女,硕士研究生,主要研究方向为废弃物资源化利用。email: 2546823402@qq.com.

*通信作者: 许中坚(1967—),男,博士,教授,主要研究方向为环境污染控制与修复。email: xu67zj@126.com.

好的效果,但对CTC、OTC等四环素类抗生素的吸附研究则较少^[26-27],值得进一步探索。

改性条件是影响生物炭吸附性能的重要因素^[28-29]。本研究拟采用KOH、KMnO₄浸渍法制备改性稻壳生物炭,以期获得高效吸附CTC和OTC的改性稻壳生物炭;采用XRD、SEM、FTIR和BET等方法对其结构、形貌、组成和孔隙率进行分析,通过吸附动力学、热力学以及初始浓度pH、共存离子等影响因素实验,阐明KOH、KMnO₄改性生物炭对CTC和OTC的吸附机制,并探讨其对CTC、OTC的吸附特性和最佳吸附条件,为环境中CTC和OTC的去除提供新材料和方法。

1 材料与方法

1.1 试剂及仪器

试剂:盐酸金霉素(CTC, USP, 南京都莱生物技术有限公司)、盐酸土霉素(OTC, USP, 南京都莱生物技术有限公司)、高锰酸钾(KMnO₄, AR)、氢氧化钾(KOH, AR)、盐酸(HCl, AR)、氢氧化钠(NaOH, AR)。

仪器:电子分析天平(AR2140, 奥豪斯仪器有限公司), pH计(DZS-706-B, 雷磁), 电热鼓风干燥箱(101型, 北京市永光明医疗仪器厂), 马弗炉(SX-4-10型, 北京市永光明医疗仪器有限公司), 气浴恒温振荡器(ZD-85A, 江苏金坛区中大仪器厂), 紫外分光光度计(T6新世纪, 北京普析通用仪器责任有限公司), 表面积分析仪(3Flex, 美国麦克), 扫描电镜(JMS-6830LV, 日本电子株式会社), 傅里叶红外光谱分析仪(FTIR-2000, 美国Perkin-Elme), X射线衍射分析仪(德国布鲁克)。

1.2 稻壳生物炭的制备

对收集的稻壳进行洗涤和干燥(60 ℃, 24 h), 破碎后称取一定量的稻壳于陶瓷坩埚中, 加盖以限制氧气供应, 无氮气保护气氛, 于马弗炉500 ℃条件下裂解2 h, 冷却至室温, 取出样品, 将其研磨后过60目筛, 得到生物炭(BC-500), 将BC-500于马弗炉700 ℃裂解1 h, 得到生物炭(BC)。将10 g BC-500分别于100 mL 0.5 g/L的KMnO₄、500 mL 80 g/L的KOH溶液中进行浸渍改性, 洗涤至pH不变, 于马弗炉700 ℃裂解1 h, 得到的改性稻壳生物炭分别命名为Mn-BC和K-BC。将10 g BC-500先于100 mL 0.5 g/L的KMnO₄溶液中浸渍改性24 h后, 再在500 mL 80 g/L的KOH溶液浸渍改性, 洗涤至pH不变, 于马弗炉700 ℃裂解1 h, 命名为K-Mn-BC。

1.3 吸附实验

1.3.1 生物炭吸附CTC、OTC的影响因素实验

投加量的影响:生物炭(BC、Mn-BC、K-BC、K-Mn-

BC)投加量分别为0.25、0.5、0.75、1、1.25、1.75、2 g/L。

配制浓度为100 mg/L的OTC、CTC溶液, 与生物炭共同加入到50 mL具塞三角瓶中。在298 K恒温条件下, 将三角瓶放入恒温振荡器中振荡吸附24 h后, 离心, 用0.45 μm滤膜过滤, 紫外分光光度计测量吸光度(CTC, 365 nm; OTC, 353 nm)。

pH的影响:实验在298 K恒温条件下, 于三角瓶中加入20 mL浓度为100 mg/L的CTC、OTC溶液, 用0.1 mol/L盐酸或0.1 mol/L氢氧化钠调节溶液的初始pH为2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0和11.0, 加入生物炭吸附剂1 g/L, 振荡吸附24 h后, 离心, 过滤, 紫外分光光度计测量吸光度。

共存阳离子的影响:以K⁺、Na⁺、Ca²⁺和Mg²⁺为干扰离子, 在298 K恒温条件下, 在三角瓶中加入20 mL浓度为100 mg/L的CTC、OTC溶液, 其中离子浓度为0.1 mol/L, 加入生物炭吸附剂1 g/L, 振荡吸附24 h后, 离心, 过滤, 紫外分光光度计测量吸光度。

1.3.2 动力学实验

配置浓度为100 mg/L的CTC或OTC溶液200 mL放入250 mL锥形瓶中, 向锥形瓶中加入0.2 g生物炭, 在转速100 r/min和温度298 K条件下恒温避光振荡, 0、5、15、30、60、120、180、240、360、480、600、720、1 440、2 160、2 880 min时取样测定水中的CTC或OTC浓度, 计算平衡吸附量和去除率, 实验重复3次, 最终的实验结果取3次平均值。所得吸附动力学实验数据采用准一级、准二级吸附动力学模型进行拟合。

1.3.3 热力学实验

在50 mL三角瓶中加入20 mL浓度分别为10、20、30、40、50、60、80、100、120、140、160、180、200 mg/L的CTC或OTC溶液, 再加入0.02 g的稻壳生物炭, 以转速100 r/min, 温度分别为288、298、308 K条件下恒温避光振荡24 h后, 取样测定CTC或OTC浓度, 计算吸附容量。吸附等温模型采用Langmuir和Freundlich模型进行拟合, 探究改性生物炭对四环素的吸附原理。

1.4 数据处理

1.4.1 吸附量和去除率的计算

间歇吸附实验研究CTC或OTC初始浓度、吸附剂用量、溶液温度、pH等吸附的影响。吸附量和去除率计算公式如式(1)和式(2)。

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

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (2)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, mg/g; R 为去除率, %; m 为生物炭添加量, g; C_0 和 C_e 为溶液中抗生素的初始浓度和平衡浓度, mg/L; V 为溶液体积, L。

1.4.2 吸附动力学模型

准一级动力学方程(3):

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

准二级动力学方程(4):

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

式中, q_e 和 q_t 为平衡时刻和 t 时刻吸附剂的吸附量, mg/g; k_1 、 k_2 分别为准一级和准二级动力学吸附模型的吸附速率常数; 准二级速率常数 k_2 的值越大, 说明吸附速率越快, 与准一级动力学模型相比, 准二级动力学模型可以揭示整个吸附过程的行为, 并与速率的控制步骤一致。

1.4.3 等温吸附模型

Langmuir 吸附等温模型被广泛用于单分子层吸附过程, 表示为:

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

Freundlich 吸附等温模型可用来描述非均质表面吸附特性的经验式:

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

式中, q_e 为平衡吸附时的吸附量, mg/g; q_m 为被单分子层吸附质覆盖时的吸附量, 即最大吸附量, mg/g; C_e 为平衡浓度, mg/L; K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数, L/mg, K_f 表示与吸附程度相关的 Freundlich 吸附常数; $1/n$ 为 Freundlich 的吸附常数。

1.4.4 吸附热力学

热力学分析可以描述吸附过程的驱动力和方向。通过对不同温度下生物炭吸附 CTC 或 OTC 的相关吸附

等温线计算热力学参数, 见公式(7)和(8)。

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (8)$$

式中, ΔG 为吉布斯自由能, kJ/mol; ΔH 为标准焓变 kJ/mol; ΔS 为标准熵变 J/(mol·K); R 为理想气体常数 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, K; K_d 为吸附平衡常数。

2 结果与分析

2.1 投加量对生物炭吸附 CTC、OTC 的影响

由图1可知, 随着生物炭投加量的增加, CTC、OTC 的去除率增高, 吸附量减小, 这是由于投加量越低, 吸附剂表面积有限, 吸附位点越容易达到饱和, 单位吸附量就越大, 随着投加量的增加, 吸附剂表面积随投加量的增加而增大, 所以污染物的去除率也随之增高。从图1中看出曲线 R 和 q_e 的交点靠近 1 g/L, 为充分利用吸附剂的吸附位点, 发挥其最大的吸附能力, 综合考虑, 本文以 1 g/L 作为吸附剂的最佳投加量。

2.2 pH 对生物炭吸附 CTC、OTC 的影响

图2a、2b显示, 溶液 pH 由 2 升至 11, BC 和 Mn-BC 对 CTC 的吸附量呈现出先增大后减小再到基本稳定的现象, 其中 pH=5 时吸附量最大, 随后减小, pH=6 后基本稳定; K-BC 和 K-Mn-BC 对 CTC 的吸附量表现非常明显的先增大后减小现象, 其中 pH=3 时吸附量最大。溶液 pH 由 2 升至 11, BC 和 Mn-BC 对 OTC 的吸附量随 pH 的变化整体上呈现出与吸附 CTC 类似的现象, 其中 pH=6~7 时吸附量最大, 随后减小, pH=8 后基本稳定; K-BC 和 K-Mn-BC 对 OTC 的吸附量随 pH 的变化整体上也呈现出与吸附 CTC 类似的现象, 最大吸附量同样出现在 pH=3 时, 随后减小, 但与吸附 CTC 不同的是, 这种减小并非持续

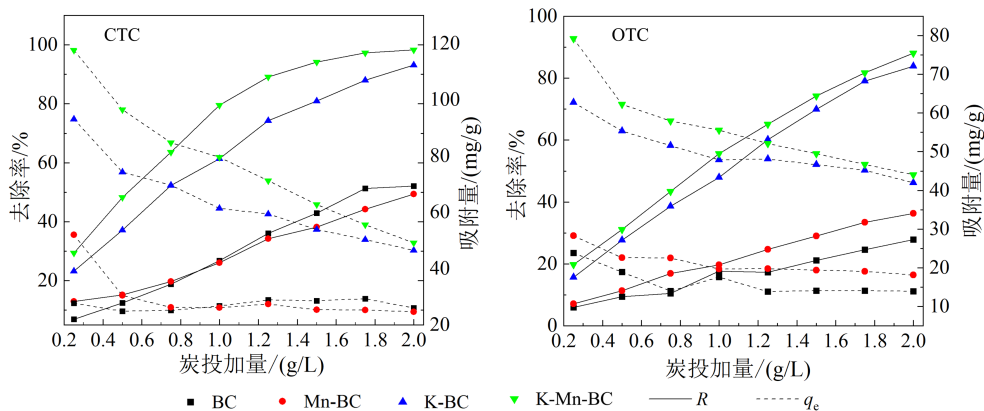


图1 投加量对CTC和OTC吸附效果的影响

Fig.1 Effects of dosages on adsorption of CTC and OTC

减小,而是存在一个相对稳定阶段($\text{pH}=4\sim 8$)。可见,溶液 pH 明显影响生物炭对CTC和OTC的吸附,但在不同生物炭和不同吸附质上的影响存在明显差异。

溶液 pH 已被确认为影响吸附过程的最重要因素^[30],不仅影响溶液中吸附质的存在形态,还影响吸附剂的表面带电性,因此会对吸附过程产生影响。CTC和OTC在生物炭上的吸附表现出 pH 依赖性,受到吸附质在溶液中的存在形态和吸附剂性质的调控。CTC和OTC有3个解离常数,分别是 $\text{pK}_{\text{a}1}=3.30$ 和 3.57 、 $\text{pK}_{\text{a}2}=7.60$ 和 7.49 、 $\text{pK}_{\text{a}3}=9.30$ 和 9.88 ;当溶液 pH 发生变化时,CTC、OTC显示出4种不同的离子形态,如图2c、2d所示^[31-32]。CTC和OTC分子在酸性条件下高度质子化,游离阳离子被强烈吸附到碱性生物炭带负电荷的表面,导致吸附亲和力和力增加,使阳离子交换成为主导作用。随着 pH 逐渐增加到 $\text{pK}_{\text{a}2}$,CTC和OTC的存在形式由阳离子变为中性和两性离子,由于阳离子形式的大量减少,吸附量呈下降趋势。当 pH 值逐渐接近 $\text{pK}_{\text{a}3}$ 时,溶液呈碱性,体系以阴离子为主,由于生物炭表面阴离子与带负电的CTC或OTC之间的静电斥力大大降低了CTC或OTC与生物炭之间的吸附亲和力,从而降低了生物炭对CTC或OTC的吸附量。

2.3 共存阳离子的影响

实际污染水体不仅包含目标污染物,往往还存在许多其他共存物质或元素。本文以水体中常见的阳离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为干扰离子,考察了其对稻壳生物炭吸附CTC和OTC的影响。由图3可知, K^+ 、 Na^+ 的存在对4种稻壳生物炭吸附CTC和OTC的影响并不显著,而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 则有明显抑制作用,可以看出阳离子所带的电荷量越大,其干扰越显著,其中影响最大的是 Mg^{2+} 。4种常见阳离子对CTC或OTC的吸附存在竞争关系,对吸附CTC、OTC的影响顺序由大到小为 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ 。

2.4 吸附动力学特征

稻壳生物炭对CTC、OTC的吸附量随时间变化以及动力学模型拟合如图4所示。前200 min单位吸附量迅速增加,这是由于生物炭在这段时间具有较多可吸附位点,CTC、OTC只要有与吸附位点接触就容易被吸附,200 min后稻壳生物炭对CTC、OTC的单位吸附量增加趋势逐渐放缓,此时可吸附位点几乎已被占据,吸附反应变慢。为考察改性稻壳生物炭对CTC、OTC的吸附性能,将结果进行准一级动力学和准二级动力学模型拟合。由表1可以看出CTC对于2种模型拟

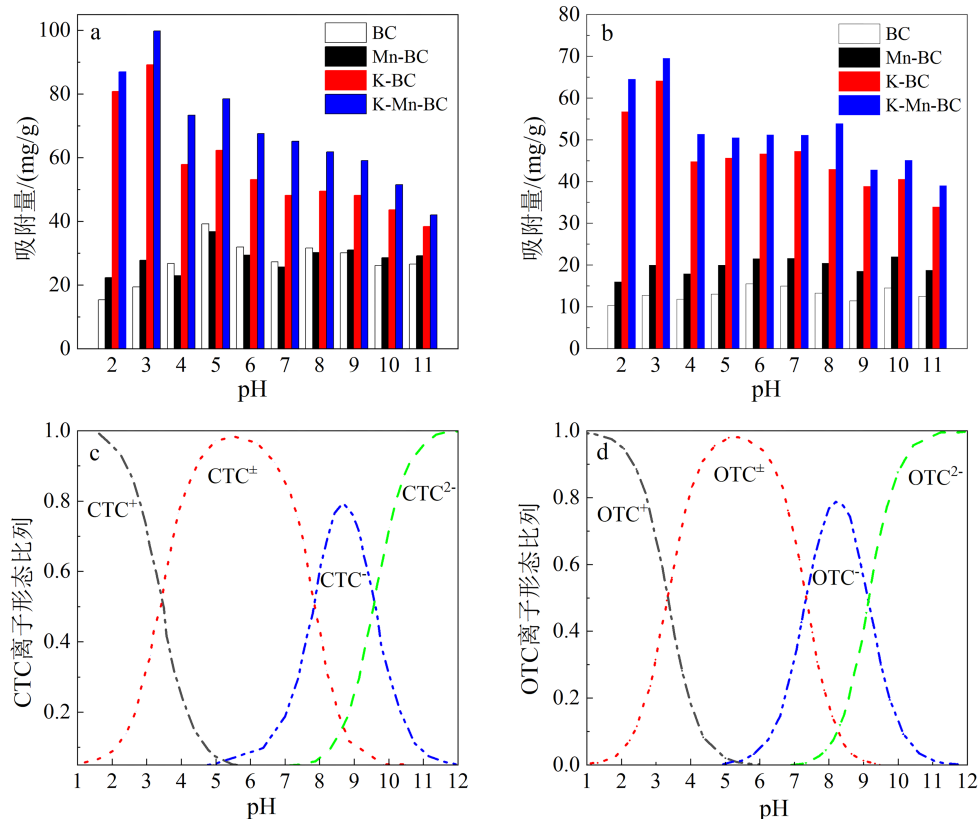


图2 溶液 pH 对吸附的影响(a,b)及CTC、OTC形态分布(c,d)

Fig.2 Effects of solution pH on adsorption(a, b), and distribution of CTC and OTC (c, d)

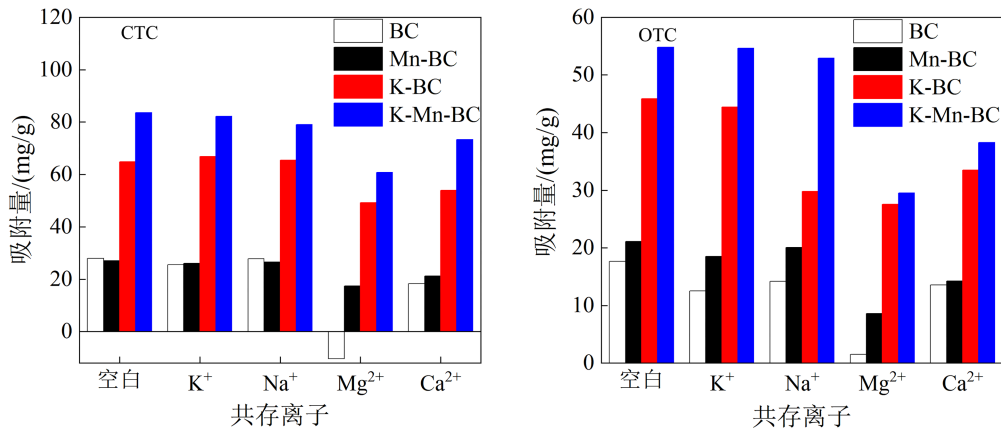


图3 共存阳离子对吸附CTC、OTC的影响

Fig.3 Effects of coexistence cations on adsorption of CTC and OTC

表1 吸附动力学模型参数								表2 Langmuir和Freundlich等温吸附模型参数									
Table 1 Adsorption kinetics model parameters								Table 2 Langmuir and Freundlich adsorption isotherm parameters									
抗生素	生物炭	准一级动力学模型			准二级动力学模型			抗生素	生物炭	K	Langmuir			Freundlich			
		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2				q_m	K_L	R^2	K_f	1/n	R^2	
CTC	BC	41.540	4.355×10^{-4}	0.916	15.623	7.139×10^{-4}	0.955	CTC	BC	288	21.02	26.55	0.807	3.52	0.33	0.953	
	Mn-BC	23.565	9.492×10^{-4}	0.876	23.305	1.180×10^{-3}	0.993			298	31.13	15.95	0.939	6.86	0.29	0.982	
	K-BC	38.645	1.310×10^{-3}	0.924	58.038	6.300×10^{-4}	0.996			308	35.91	5.83	0.925	12.74	0.22	0.956	
	K-Mn-BC	53.533	1.182×10^{-3}	0.958	74.746	3.350×10^{-4}	0.992			288	25.81	11.06	0.821	7.00	0.26	0.975	
OTC	BC	17.981	9.135×10^{-4}	0.857	15.54	1.361×10^{-3}	0.971		OTC	Mn-BC	298	29.25	6.36	0.733	10.42	0.21	0.946
	Mn-BC	21.083	9.315×10^{-4}	0.859	20.434	1.390×10^{-3}	0.995			308	42.60	5.92	0.989	14.80	0.22	0.912	
	K-BC	38.225	1.510×10^{-3}	0.849	50.150	5.709×10^{-4}	0.996			288	54.51	0.90	0.753	29.34	0.15	0.960	
	K-Mn-BC	37.895	1.400×10^{-3}	0.857	51.975	6.400×10^{-4}	0.997			K-BC	298	65.82	1.12	0.819	34.51	0.16	0.976
										308	77.14	4.07	0.929	28.83	0.22	0.964	
										288	78.43	4.41	0.926	27.96	0.23	0.967	
										K-Mn-BC	298	81.74	0.89	0.849	45.22	0.15	0.930
										308	89.21	1.20	0.845	46.20	0.16	0.945	
										288	12.48	13.88	0.670	3.40	0.25	0.911	
										BC	298	20.93	6.823	0.692	7.38	0.21	0.962
										308	35.15	13.88	0.687	7.00	0.31	0.906	
										288	18.92	6.70	0.889	7.16	0.20	0.947	
										Mn-BC	298	21.62	2.21	0.759	10.72	0.15	0.977
										308	34.41	9.75	0.693	10.32	0.24	0.933	
										288	42.52	1.02	0.793	22.50	0.15	0.984	
										K-BC	298	55.02	1.81	0.823	22.63	0.21	0.956
										308	67.84	4.38	0.929	21.24	0.26	0.949	
										288	46.98	0.84	0.750	25.31	0.15	0.933	
										K-Mn-BC	298	58.45	0.74	0.797	32.30	0.15	0.966
										308	74.76	4.08	0.921	23.17	0.27	0.934	

合度都很高,其中准二级动力学 R^2 更高,能更好地描述稻壳生物炭对水体中CTC、OTC的吸附过程,表明稻壳生物炭对CTC、OTC的吸附可能更多以化学吸附为主。

2.5 等温吸附特征

CTC和OTC的吸附等温线如图5所示。实验发现,当CTC初始浓度从200 mg/L降到20 mg/L时,K-BC对CTC的去除效率从37.12%提高到100%;当OTC初始浓度从200 mg/L降至20 mg/L时,K-Mn-BC对OTC的去除率从33.64%提高到99.67%。因此,CTC、OTC的吸附率随初始浓度的增加而减小,吸附程度随着初始浓度的增加而增大,这是因为高浓度的CTC、OTC溶液有助于更大的传质驱动力,允许更多的CTC、OTC分子从水溶液中传递到吸附剂表面,从而导致更高的吸附。对于恒定质量的吸附剂,在较高的初始浓度下,有效的吸附位点变少,因此,CTC、OTC的去除率取决于

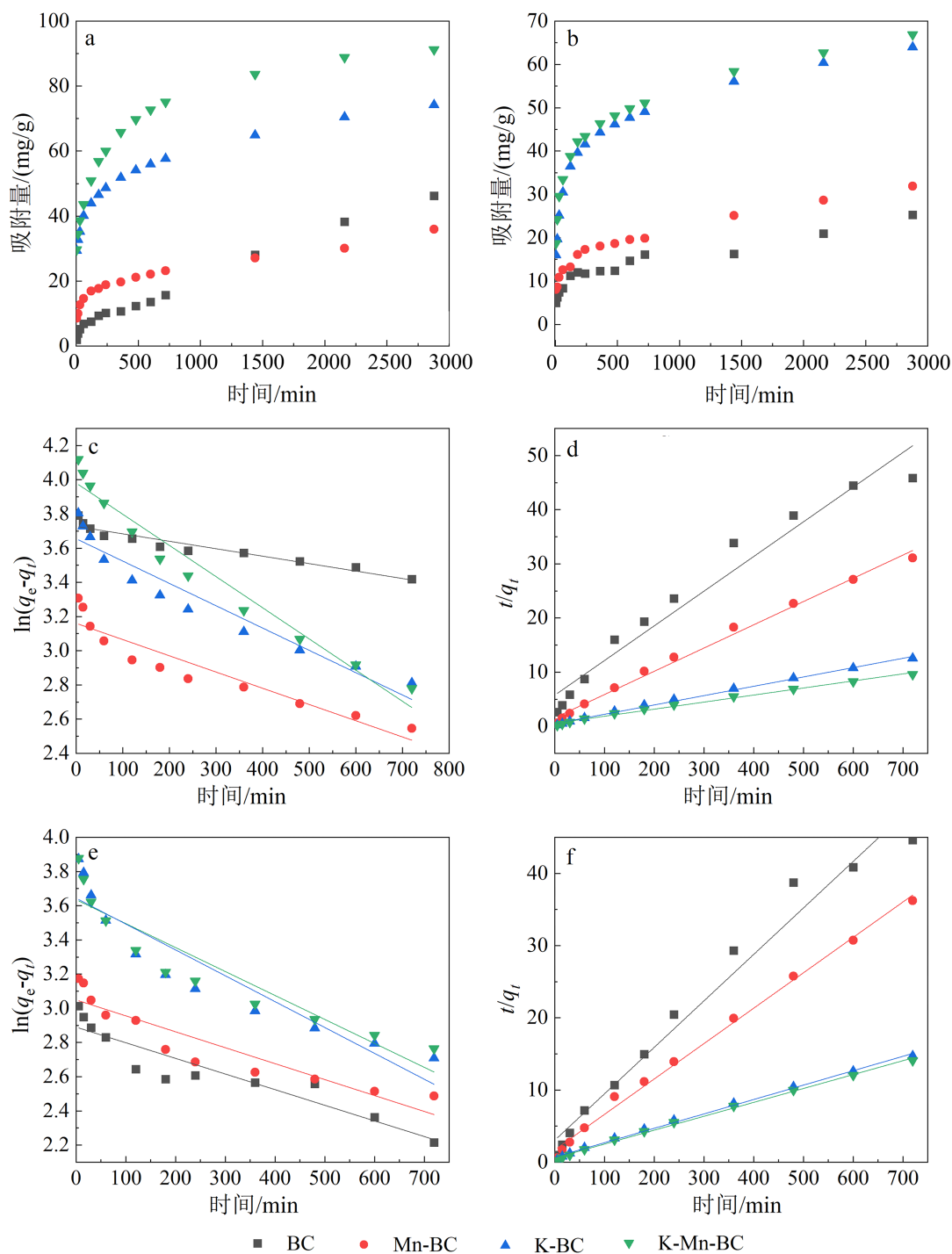


图4 吸附量随时间变化(a-CTC; b-OTC)以及准一级、准二级动力学拟合(c, d-CTC; e, f-OTC)

Fig.4 Adsorption capacity changes with time (a-CTC; b-OTC) and pseudo first and pseudo second order kinetic fitting (c, d-CTC; e, f-OTC)

初始浓度的大小。如表2所示, CTC、OTC在溶液中的吸附更符合Freundlich模型, $R^2 > 0.90$, 证明该吸附是多分子层吸附, 吸附量会随着CTC、OTC浓度的增加而不断增加。

2.6 吸附热力学特征

研究发现, $\Delta H < 25 \text{ kJ/mol}$ 为物理吸附, $\Delta H > 40 \text{ kJ/mol}$

为化学吸附^[33]。由表3可知, BC对CTC($\Delta H = 5.59 \text{ kJ/mol}$)以物理吸附为主, 对OTC($\Delta H = 51.20 \text{ kJ/mol}$)以化学吸附为主, 其余 ΔH 均在25~40 kJ/mol之间, 表明物理吸附和化学吸附均比较重要。 ΔG 均为负值且绝对值随温度的升高而增大, 吸附反应自发进行; ΔH 均为正值表明该吸附过程是吸热反应, 升温有利于吸附, 与实验结果相

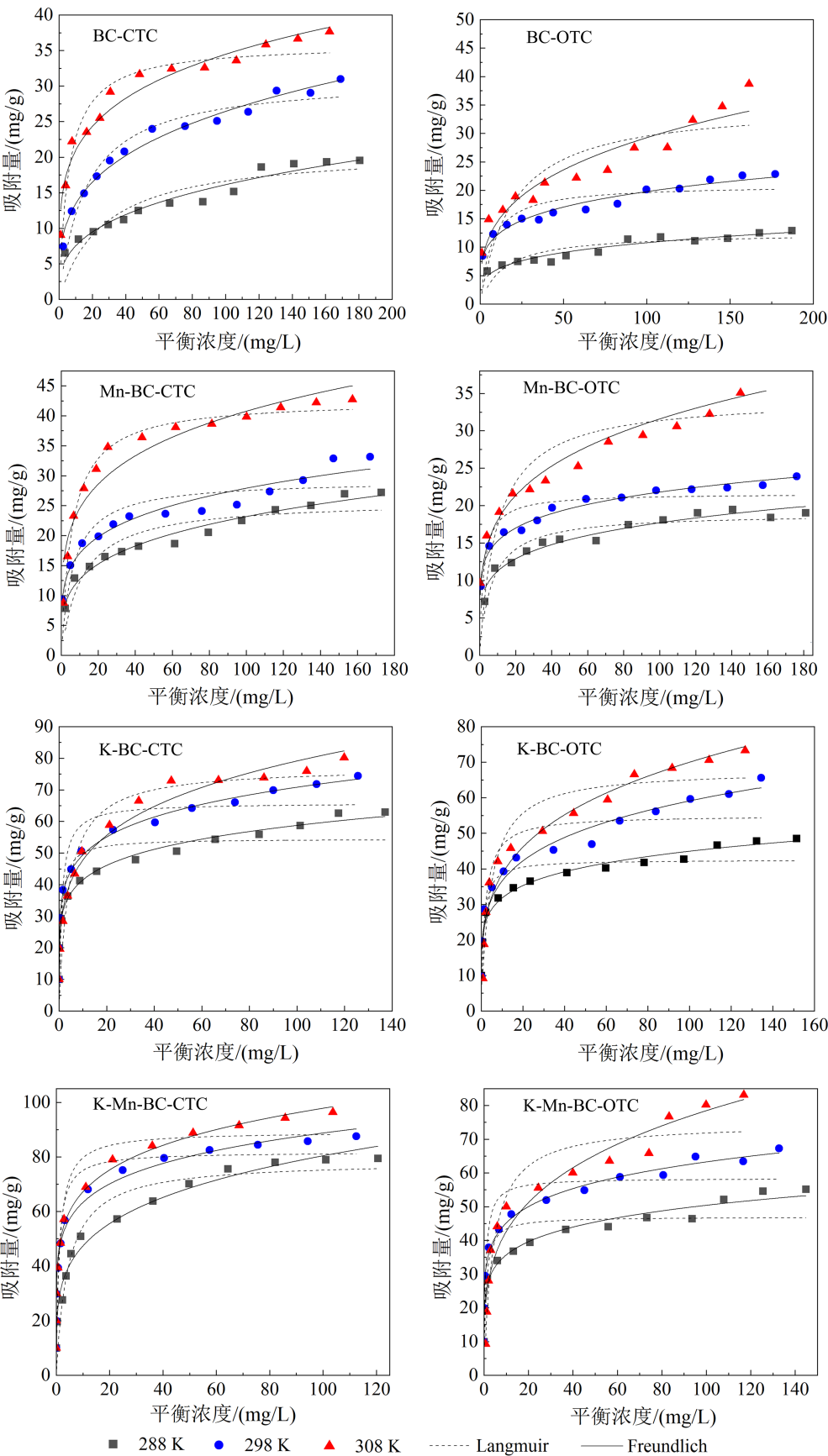


图5 Langmuir和Freundlich吸附等温曲线
Fig.5 Langmuir and Freundlich adsorption isotherm

符; ΔS 值均为正值,说明在实验温度范围内,温度升高使吸附系统的分子无序性增加,混乱度增加,从而造成熵的增加,固-液间自由能增加,使吸附过程趋于稳定。

2.7 固体表征结果

生物炭样品的 N_2 吸脱附曲线如图6所示,具有明显的滞后环,属于典型的IV型等温线,表明本文制备的多孔炭有微孔和中孔,具有明显的分级结构。BET分析表明,K-BC的比表面积和孔容分别为 $685.99\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.34\text{ cm}^3/\text{g}$;K-Mn-BC分别 $610.13\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.31\text{ cm}^3/\text{g}$,与BC($317.20\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.17\text{ cm}^3/\text{g}$)和Mn-BC($343.41\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.20\text{ cm}^3/\text{g}$)相比,比表面积和孔容都增大了约1倍。

表3 生物炭吸附CTC、OTC的热力学参数

Table 3		Thermodynamic parameters of adsorption of biochar by				
		CTC and OTC				
抗生素	生物炭	$\Delta G/$ (kJ/mol)			ΔH /(kJ/mol)	ΔS /(J/(K·mol))
		288	298	308		
CTC	BC	−1.804	−2.060	−2.317	5.590	0.026
	Mn-BC	−1.445	−2.723	−4.001	35.370	0.128
	K-BC	−2.470	−3.451	−4.431	25.780	0.098
	K-Mn-BC	−2.634	−3.820	−5.007	31.560	0.119
OTC	BC	−1.295	−3.116	−4.938	51.200	0.182
	Mn-BC	−0.858	−2.270	−3.683	39.840	0.141
	K-BC	−3.339	−4.560	−5.781	31.840	0.122
	K-Mn-BC	−4.727	−5.952	−7.178	30.590	0.123

KOH改性提高了生物炭的微孔体积百分含量, $KMnO_4$ 改性有利于中孔百分含量的增加。

稻壳生物炭的扫描电镜图像如图7所示,BC表面具有不规则的纤维和丰富的多孔结构,Mn-BC孔状结构更加碎片化,K-BC表面由平滑变为粗糙,K-Mn-BC表面粗糙,孔隙较大,结构蓬松,表面形成更加层次化的多孔结构。结合BET分析,中孔和大孔的存在有利于四环素类有机大分子的吸附,这与Andrade等^[26]的结论一致。

改性稻壳生物炭吸附CTC和OTC反应前后的红外图谱如图8所示,4种稻壳炭材料在 $3\ 420\text{ cm}^{-1}$ 处的

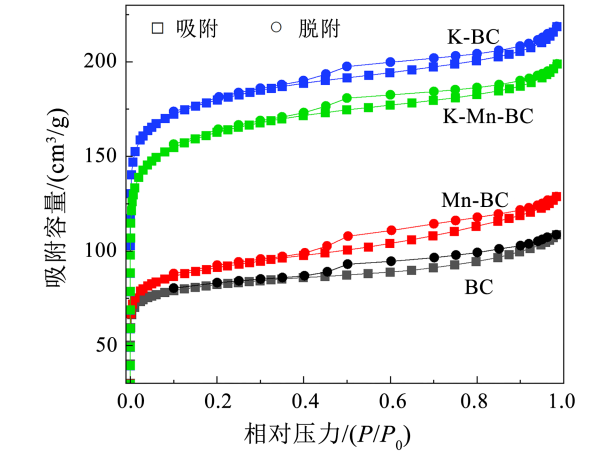


图6 样品的 N_2 吸脱附曲线
Fig.6 N_2 adsorption and desorption isotherm of samples

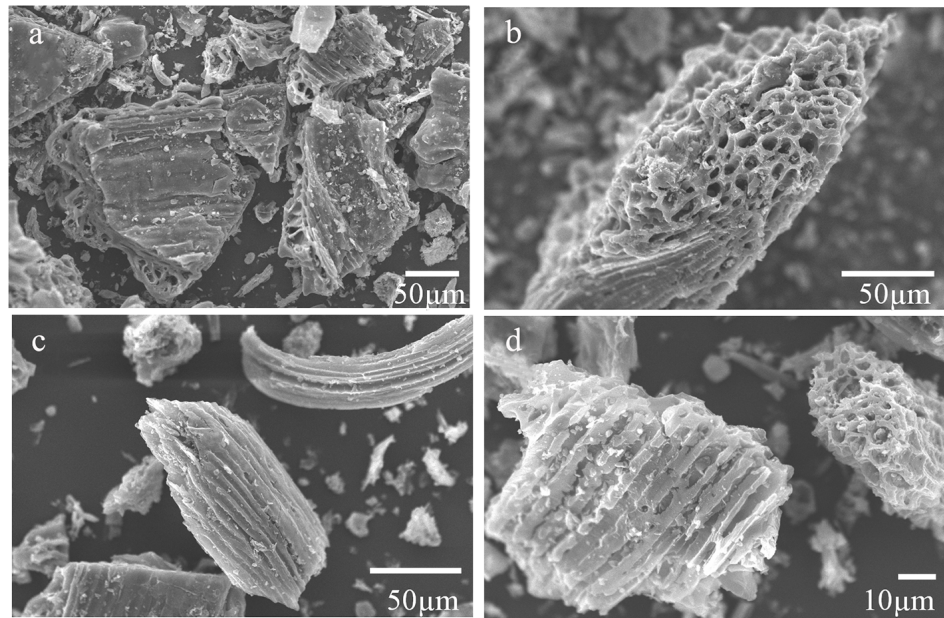


图7 样品SEM图
Fig.7 SEM images of samples

宽峰和 $1\,370\text{ cm}^{-1}$ 处的尖峰对应-OH的伸缩振动; $2\,970\text{ cm}^{-1}$ 处的峰代表-CH₂的伸缩振动; $2\,360\text{ cm}^{-1}$ 附近的2个弱峰可能是CO₂的特征峰;在 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应芳香结构上C=C双键和羰基中C=O双键的伸缩振动;在 $1\,380\text{ cm}^{-1}$ 处存在很弱的吸收峰,这是由于C-H的弯曲振动和O-H的弯曲振动引起的,说明生物质中含有少量的烷烃类或羧酸类有机化合物; $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 附近都有吸收峰,此处为羟基、酯和醚中C-O的伸缩振动。整体上4种生物炭图谱走势相似,Mn-BC较其他稻壳炭相比,在 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰强度相对较强,这是由于C-O的伸缩振动引起的,表明Mn-BC比其他稻壳炭具有更丰富的含氧官能团^[34],K-BC、K-Mn-BC生物炭上的官能团与BC相比并未发生明显改变。

用X射线衍射仪对制备的稻壳生物炭进行了测定,使用Jade软件进行分析比对,无明显特征峰。如图9所示,4种生物炭线型都属于典型的非晶XRD,在 23° 和 43° 处的峰对应石墨化碳的晶面,表明稻壳生物炭具有一定的石墨化程度,经KOH和KMnO₄浸渍改性后石墨化程度无明显变化,即浸渍改性和洗脱处理并不能改变生物炭的碳结构。

本研究发现,Freundlich模型和准二级动力学模型能更好地描述生物炭对CTC、OTC的吸附过程,说明此过程为多因素影响的非均质表面化学吸附。热力学分析表明BC、Mn-BC、K-BC和K-Mn-BC对CTC、OTC的吸附是自发吸热的过程。与BC相比,K-Mn-BC的吸附容量大幅提升,是由于二者比表面积、孔隙结构以及组成成分的差异所致。比表面积的大小是影响吸附性能

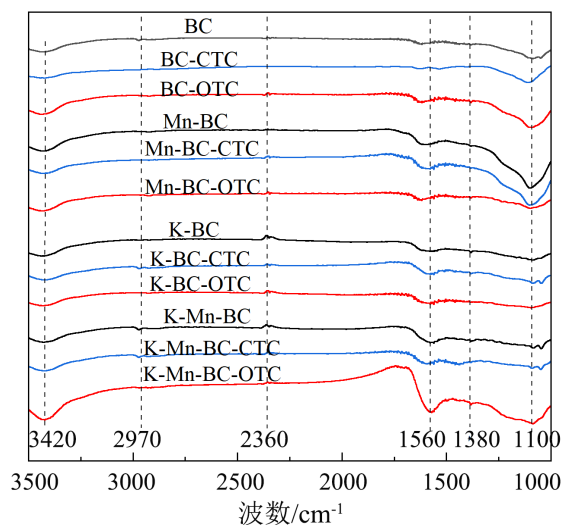


图8 样品的红外光谱图

Fig.8 Fourier transform infrared spectra of samples

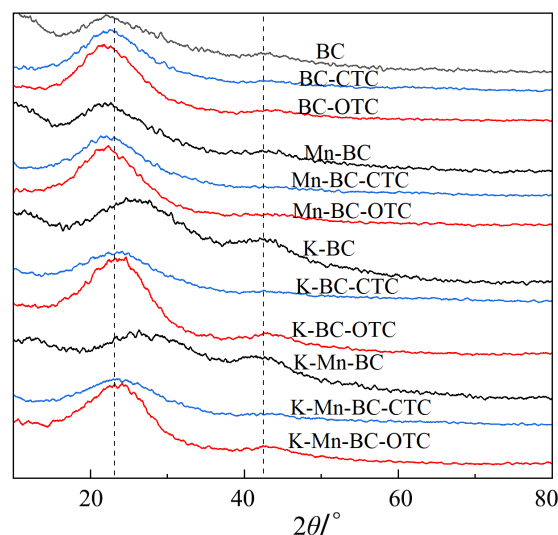


图9 样品的XRD图

Fig.9 XRD patterns of samples

的一个重要因素,结合生物炭对四环素的吸附实验和BET表征结果可知,K-BC的比表面积虽略大于K-Mn-BC,其吸附去除效率却比K-Mn-BC小,说明孔填充作用并不是主要的吸附机理。生物炭对CTC、OTC的吸附受pH影响较大,说明静电作用也是影响吸附的一个重要作用。红外分析可知,稻壳生物炭含有丰富的羟基、羧基和酯基等官能团,4种生物炭的吸收峰具有一定的相似性,但强度明显不同,说明浸渍改性之后其表面含氧官能团增加,表面疏水性降低且极性升高,有利于生物炭通过氢键作用或者偶极-偶极作用吸附有机物分子。生物炭具有类石墨烯结构,可作为 π 电子供体,而四环素具有苯环结构,可作为 π 电子受体,因此推测 π - π 堆积作用可能是稻壳生物炭吸附四环素的主要吸附机理之一^[35]。

3 结论

1)在pH=5的弱酸性条件下,BC和Mn-BC对CTC的吸附效果最好;控制pH在6~7的弱酸性条件下,BC和Mn-BC对OTC的吸附效果更好一些; pH=3的中强酸性条件下,K-BC和K-Mn-BC对CTC、OTC吸附量达到最高。

2)4种稻壳生物炭对水中CTC、OTC的吸附量随着温度的升高而增大,改性后的生物炭对CTC、OTC吸附过程同时存在物理吸附作用和化学吸附作用,吸附量大小依次为K-Mn-BC>K-BC>Mn-BC>BC。

3)KOH改性可显著提高其表面性能和孔隙结构,提高生物炭对CTC、OTC的吸附能力,K-BC可以作为一种有效的低成本吸附剂来去除废水中的CTC和OTC。

参 考 文 献

- [1] 雷龙, 周颖, 李俊杰, 等. 从欧盟禁抗看国内无抗的趋势[J]. 广东饲料, 2020, 29(10): 11–14.
- [2] 国务院办公厅. 2022年发布首批重点管控新污染物清单[J]. 中国轮胎资源综合利用, 2022(6): 6.
- [3] 林靖钧, 李瑞雪, 林华, 等. 我国水产养殖水体中抗生素的污染特征[J]. 净水技术, 2022, 41(3): 12–19.
- [4] Wang R M, Ji M, Zhai H Y, et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in WWTP effluent-receiving water bodies and reclaimed wastewater treatment plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 796: 148919.
- [5] 陈雪峰, 陈伟婵, 庞国珍, 等. 阿莫西林与四环素治疗肠上皮化生合并幽门螺杆菌感染的疗效比较[J]. 中国现代药物应用, 2019, 13(5): 63–65.
- [6] 王乐, 虞意华. 四环素类药物在脓毒症中的免疫调节作用: 抗感染外的治疗选择[J]. 浙江实用医学, 2022, 27(2): 166–170.
- [7] 张道军, 钱添, 郝飞. 四环素类药物治疗寻常痤疮的再评价[J]. 临床皮肤科杂志, 2020, 49(3): 190–192.
- [8] Yu C, Huang H W, Jin H Y, et al. Contamination by antibiotics and their degradation and removal methods[J]. *Marine and Freshwater Research*, 2023, 74(10): 766–769.
- [9] 张惠东, 刘玉忠. 水中四环素类污染物及吸附去除研究进展[J]. 科技创新与应用, 2020(28): 6–9, 13.
- [10] Ratasuk N, Boonsaner M, Hawker D W. Effect of temperature, pH and illumination on abiotic degradation of oxytetracycline in sterilized swine manure[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2012, 47(11): 1687–1694.
- [11] 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.
- [12] 中国抗生素十年调查报告: 抗生素52%为兽用恶性循环危及国人[J]. 四川畜牧兽医, 2015, 42(7): 8.
- [13] 刘雨波, 张春梅, 张祖会. 典型湖泊抗生素污染特征与生态风险分析[J]. 环境保护前沿, 2023, 13(1): 88–98.
- [14] 陈宇, 许亚南, 庞燕. 抗生素赋存, 来源及风险评估研究进展[J]. 环境工程技术学报, 2021, 11(3): 562–570.
- [15] 徐向月, 马文瑾, 安博宇, 等. 四环素类抗生素在环境中的风险评估研究进展[J]. 中国畜牧兽医, 2020, 47(3): 948–957.
- [16] 阳红燕, 蔡承智. 粮食安全战略下中国稻谷增产潜力与实现[J]. 粮食科技与经济, 2022, 47(5): 8–12, 28.
- [17] 张书平. 稻壳热解多联产及其产物改性应用的基础研究[D]. 南京: 东南大学, 2018.
- [18] 韩润平, 闻康, 李一, 等. 磁性活性炭对废水中盐酸土霉素的吸附[J]. 环境工程学报, 2020, 14(9): 2443–2449.
- [19] Hongsawat P, Prarat P. Comparative adsorption performance of oxytetracycline and sulfamethoxazole antibiotic on powder activated carbon and graphene oxide[J]. *Chemical Papers*, 2022, 76(4): 2293–2305.
- [20] 郑佩, 秦昉, 白波, 等. TiO_2 @碳纳米管吸附去除盐酸四环素[J]. 环境工程学报, 2015, 9(8): 3615–3624.
- [21] Chen Y J, Duan L C, Wang F H, et al. Tetracyclines adsorption onto alumina: a comparative experimental and molecular dynamics simulation study[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2018, 39(9): 1376–1384.
- [22] 李雪, 费满钰, 曹允洁. 生物炭的制备及应用的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2023, 52(5): 37–40.
- [23] Lou J Q, Xu X, Gao Y F, et al. Preparation of magnetic activated carbon from waste rice husk for the determination of tetracycline antibiotics in water samples[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(113): 112166–112174.
- [24] Li X D, Li Y J. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution by KMnO_4 -modified rice husk and rice straw[J]. *Journal of Chemistry*, 2019, 2019: 8359491.
- [25] Herrera K, Morales L F, Tarazona N A, et al. Use of biochar from rice husk pyrolysis: part A: recovery as an adsorbent in the removal of emerging compounds[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(9): 7625–7637.
- [26] Andrade C A, Zambrano-Intriago L A, Oliveira N S, et al. Adsorption behavior and mechanism of oxytetracycline on rice husk ash: kinetics, equilibrium, and thermodynamics of the process[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2020, 231(3): 1–16.
- [27] Chen Y J, Wang F H, Duan L C, et al. Tetracycline adsorption onto rice husk ash, an agricultural waste: its kinetic and thermodynamic studies[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 222: 487–494.
- [28] 马曰娜, 李心清, 陈森, 等. 煤矸石改性生物炭吸附水体中磷酸盐性能研究[J]. 地球与环境, 2021, 49(3): 315–324.
- [29] 高雅轩, 严姗姗, 林子翔, 等. 稀酸稀碱洗脱处理对生物炭结构及吸附四环素性能的影响[J]. 林业工程学报, 2021, 6(4): 87–93.
- [30] Aydın H, Bulut Y, Yerlikaya Ç. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents[J]. *Journal of Environmental Management*, 2008, 87(1): 37–45.
- [31] Liang X R, Liu L L, Jiang Y F, et al. Study of the sorption/desorption behavior of chlortetracycline on sediments in the upper reaches of the Yellow River[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428(3): 131958.
- [32] Song Y L, Sackey E A, Wang H, et al. Adsorption of oxytetracycline on kaolinite[J]. *PLoS One*, 2019, 14(11): e0225335.
- [33] 张崇辉, 何廷树, 李慧, 等. 紫外光谱法研究黄药在黄铜矿表面的吸附热力学与动力学[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(10): 3172–3178.
- [34] 薛炳松, 谢童, 王珊, 等. 铜改性生物炭对砷、镉的吸附特征研究[J]. 地球与环境, 2022, 50(2): 261–270.
- [35] Zhang H K, Song X, Zhang J, et al. Performance and mechanism of sycamore flock based biochar in removing oxytetracycline hydrochloride[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 350: 126884.

Adsorption of Chlortetracycline and Oxytetracycline to Modified Rice Husk Biochar

SONG Hongyou¹, XU Zhongjian^{1,2}, MEI Huaxian¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan Hunan 411201, China;

2. School of Resources, Environment and Safety Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan Hunan 411201, China)

Abstract: Rice husk biochar (BC) was modified using KOH and KMnO₄ to obtain modified biochars K-BC, Mn-BC and co-modified biochar K-Mn-BC. The microstructure and composition of the modified biochar were characterized using SEM, FTIR and BET. Single-factor experiments were conducted to study the effect of biochar modification on the adsorption behavior and removal efficiency of chlortetracycline (CTC) and oxytetracycline (OTC) by biochar before and after modification at different initial concentrations, pH values, and temperatures. The results show that the activation of KOH can produce more carbon structural defects, increasing the specific surface area and pore volume up to 685.99 m²/g and 0.34 cm³/g, respectively, more than double that of the original biochar. The pseudo-second-order kinetics and Freundlich model can well describe the process of adsorption of CTC and OTC to biochar. Thermodynamic analysis shows that the adsorption of CTC and OTC by rice husk biochar was a spontaneous endothermic process. Solution pH and divalent cations had great influence on the adsorption. Rice husk biochar adsorbed CTC and OTC in water mainly through hydrogen bonding, electrostatic interaction and π - π stacking. The adsorption capacity of K-BC was significantly higher than that of BC, with stronger environmental adaptability, indicating great potential to remove CTC and OTC from water.

Keywords: modified rice husk biochar; chlortetracycline; oxytetracycline; adsorption mechanism