

中文核心期刊/CSCD

请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

热解温度对玉米芯生物炭碳结构、灰分与吸附四环素的影响

邓玉, 佘艾伦, 张莹, 倪福全, 敖天其, 陈文清

引用本文:

邓玉, 佘艾伦, 张莹, 倪福全, 敖天其, 陈文清. 热解温度对玉米芯生物炭碳结构、灰分与吸附四环素的影响[J]. 农业环境科 学学报, 2024, 43(5): 1131–1142.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0953

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物炭去灰分对萘和1-萘酚的吸附动力学影响

张萌, 吕耀斌, 朱一滔, 罗雅琪, 李威, 李萍萍, 王喜龙 农业环境科学学报. 2020, 39(12): 2806-2814 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0708

苯多羧酸分子标志物对生物炭吸附磷行为的表征

张军,周丹丹,常兆峰,王薇,李芳芳,刘洋,储刚,古正刚 农业环境科学学报.2021,40(2):382-389 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0935

锰氧化物改性生物炭对水中四环素的强化吸附

赵志伟,陈晨,梁志杰,崔福义 农业环境科学学报. 2021, 40(1): 194-201 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0803

生物炭对噻虫胺在土壤中吸附和降解的影响

邵翼飞,张鹏,刘爱菊 农业环境科学学报. 2019, 38(11): 2520-2527 https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0460

不同温度制备香根草生物炭对Cd2+的吸附特性与机制

邓金环, 郜礼阳, 周皖婉, 杜伟庭, 蔡昆争, 陈桂葵, 黄飞 农业环境科学学报. 2018, 37(2): 340-349 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1066



关注微信公众号,获得更多资讯信息

农业环境科学学报 Journal of Agro-Environment Science

邓玉, 佘艾伦, 张莹, 等. 热解温度对玉米芯生物炭碳结构、灰分与吸附四环素的影响[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(5): 1131-1142.

DENG Y, SHE A L, ZHANG Y, et al. Effects of pyrolysis temperatures on the morphological carbon structure, ash, and tetracycline adsorption of corncob biochar[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2024, 43(5): 1131–1142.



热解温度对玉米芯生物炭碳结构、灰分与吸附四环素的影响

邓玉1,2, 佘艾伦1, 张莹1,*, 倪福全1, 敖天其2, 陈文清3

(1.四川农业大学水利水电学院,四川 雅安 625014;2.四川大学水利水电学院,成都 610065;3.四川大学建筑与环境学院,成 都 610065)



摘 要:生物炭灰分和碳结构在抗生素吸附过程中的影响尚不明确。本文以玉米芯为原料,在300~800 ℃下热解制备生物炭(CBCs)及除灰分生物炭(CBCs_AW),研究热解温度对生物炭灰分和碳结构的影响,探究灰分和碳形态与四环素(TC)吸附行为之间的关系。结果表明,随着热解温度升高,生物炭的碳结构由未完全碳化有机质(300 ℃)逐渐转化为石墨碳结构(800 ℃),吸附实验结果显示 CBC800_AW 的吸附量最大,证实石墨碳结构是促进TC 吸附量增加的重要因素。CBCs_AW 对TC 吸附量高于 CBCs, 说明灰分对TC 吸附有一定抑制作用。分析TC 吸附性能与生物炭理化性质的相关性,结果显示吸附量与生物炭比表面积、孔体积、芳香性和石墨化程度相关性较高,推测TC 的主要吸附机理为孔隙填充作用和π-π电子供体-受体相互作用。研究结果可为生物质资源化利用和抗生素污染修复提供科学依据。

关键词:玉米芯生物炭;碳结构;四环素;吸附性能

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2024)05-1131-12 doi:10.11654/jaes.2023-0953

Effects of pyrolysis temperatures on the morphological carbon structure, ash, and tetracycline adsorption of corncob biochar

DENG Yu^{1,2}, SHE Ailun¹, ZHANG Ying^{1*}, NI Fuquan¹, AO Tianqi², CHEN Wenqing³

(1. College of Water Conservancy and Hydropower Engineering, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China; 2. College of Water Resources and Hydropower, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 3. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

收稿日期:2023-11-13 录用日期:2024-01-31

作者简介:邓玉(1987—),女,重庆丰都人,博士研究生,讲师,主要从事水环境污染治理研究。E-mail:yudeng21@sicau.edu.cn

^{*}通信作者:张莹 E-mail:zhangying@sicau.edu.cn

基金项目:四川省科技厅区域创新合作项目(2020YFQ0013)

Project supported: Regional Innovation Cooperation Program of Sichuan Province, China(2020YFQ0013)

Abstract: In this study, corncob biochar(CBCs) and deashing biochar(CBCs_AW) were prepared by pyrolysis varing in the range of 300– 800 °C. The effect of pyrolysis temperature on the ash and carbon structure of biochar was investigated, and the relationship between ash and carbon structure and tetracycline (TC) adsorption was discussed. The results demonstrated that with the increase in pyrolysis temperature, the morphological carbon structure of biochar gradually transformed from uncarbonized organic matter (300 °C) to graphitized carbon structure (800 °C). The results of adsorption experiments demonstrated that CBC800_AW had the largest adsorption capacity of TC, confirming that the graphitized carbon structure form was an important factor to promote the increase in TC adsorption capacity. The adsorption capacity of TC by CBCs_AW was all higher than that of CBCs, indicating that the ash had a certain inhibitory effect on TC adsorption. The correlation between the adsorption performance of TC and the properties of biochar was analyzed. The results demonstrated that the adsorption capacity was highly correlated with the specific surface area, pore volume, aromaticity, and graphitization degree of biochar, indicating that the main adsorption mechanism of TC was pore filling and $\pi - \pi$ electron donor-acceptor interaction ($\pi - \pi$ EDA). The results can provide a scientific basis for the utilization of biomass resources and remediation of antibiotic pollution.

Keywords: corncob biochar; morphological carbon structure; tetracycline; adsorption performance

抗生素被长期和过量用于人和动物疾病防治及 用作动物生长促进剂^[1-2]。大部分抗生素不能被动物 体吸收或分解,而经粪尿形式排出,最终进入环境^[3]。 其中,四环素(TC)是水环境中检测频率最高的抗生 素之一^[4-5]。水环境中的TC不仅诱导和加速抗生素抗 性基因的产生、传播,还可能通过食物链累积,威胁人 类健康和水生态系统安全^[6-8]。2021年抗生素被生态 环境部纳入了《重点管控新污染物清单》。因此,去除 水体中TC对于保护水生态环境至关重要。

《2022年中国国民经济和社会发展统计公报》显示:玉米播种面积约4300万hm²,产量超2.7亿t。玉 米芯作为玉米种植过程中的主要副产物之一,其产量 约为玉米总产量的16%~18%¹⁹。然而,长期以来,玉米 芯主要被当作家庭燃料使用,资源化利用率较低,燃烧 产生的烟气还污染环境。探究玉米芯资源化利用有 助于农业废弃物绿色可持续发展理念的实现。

生物炭是生物质材料(如农林废弃物)在限氧或 缺氧条件下,经高温热解碳化所产生的一类具有高度 芳香性和抗分解能力强的固体产物^[10-11],具有官能团 丰富、比表面积大和孔隙结构发达等特点,已被广泛 用于抗生素污染治理^[12-13]。Ngigi等^[14]以松果、稻壳、 污泥、沼渣和马齿苋为原料制备生物炭,用于吸附猪 粪液中土霉素和环丙沙星,结果显示松果生物炭的吸 附量最高,这说明制备原料是决定生物炭吸附性能的 重要因素。同样地,热解温度也是影响生物炭吸附能 力的关键因素。Tan等^[15]利用油菜秸秆在不同温度制 备生物炭,并研究了其对TC的吸附,结果表明,高温 制备生物炭的比表面积和石墨化程度高于低温制备 生物炭,然而TC吸附容量却小于后者。相反地,Fan 等^[16]在 300~700 ℃下热解制备了水稻秸秆生物炭 (RSBC),并用其去除水中TC,结果表明,TC吸附量大 小顺序为RSBC700>RSBC500>RSBC300,因为高温生物炭具有更丰富的芳香结构和石墨碳;同时,发现RSBC500中的灰分对TC去除有明显影响,但是RS-BC700和RSBC300中灰分影响很小。Jia等^[12]研究了300、600℃热解秸秆生物炭(BC300、BC600)对磺胺二甲嘧啶的吸附特性,结果表明,BC600对磺胺二甲嘧啶的吸附量高于BC300,主要是BC600石墨烯结构在磺胺二甲嘧啶吸附过程中发挥了重要作用。据上述分析可知,生物炭的碳结构也是影响抗生素吸附性能的关键。生物炭制备原料来源广泛,组分差异明显,加上热解温度的影响,所制备的生物炭在碳结构、灰分和孔隙结构等性质上也会有差异,必然影响其对抗生素的吸附性能,需要继续开展相关研究。

与其他农业废弃物相比,玉米芯在相对较低的碳 化温度下就能达到较高的稳定性,是理想的生物炭制 备原料^{177]}。因此,本文以玉米芯为原料,在不同温度下 热解制备生物炭,探讨热解温度对生物炭理化性质及 对TC吸附性能的影响,厘清玉米芯生物炭吸附TC的 机理,为生物炭用于水中TC污染治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

盐酸四环素(纯度>98%)、甲醇和乙腈(色谱纯) 购自阿拉丁上海有限公司。其余试剂均为分析纯,购 自成都市科隆化学品有限公司。

1.2 生物炭制备

玉米芯取自于四川农业大学雅安校区科研实验 园区。原料分别用自来水和去离子水冲洗,自然风干 后,放入烘箱在80°C下干燥24h,再粉碎成<1mm粉 末,备用。

玉米芯生物炭制备:称取10.0g原料粉末放入坩

埚后置于管式炉(TFH-1200-100,安徽科幂仪器有限 公司),在 N₂保护下,以 10 ℃・min⁻¹升温速率、从室温 分别加热至 300、500、700、800 ℃,并保持 1 h,待管式 炉自然冷却后取出、研磨过 100 目筛(≤0.15 mm),标 记为 CBCX,其中 C 分别表示玉米芯,BC 表示生物炭, X 表示 制 备 温度,即 CBC300、CBC500、CBC700 和 CBC800。

除灰分玉米芯生物炭制备:准确称取1.0g生物 炭于50mL离心管内,加入20mL1mol·L⁻¹HCl-HF (摩尔比1:1)混合液于离心管,悬浊液振荡2h,取出 后以4000r·min⁻¹转速离心10min,吸出上清液。上 述过程重复3次。然后,用去离子水清洗生物炭,至 清洗水pH接近中性,随后放入80℃烘箱中烘干,自 然冷却后称量,标记为CBCX_AW,其中AW表示生物 炭酸洗组分。

1.3 生物炭表征

采用热重分析仪(TG209F3,TA,美国)分析玉米 芯热稳定性;运用Vario Macro Cube元素分析仪(Elementar,德国)检测生物炭中的C、H、N和S含量,并通 过质量平衡计算生物炭的O含量,即O(%)=100%-灰 分(%)-C(%)-N(%)-H(%)-S(%);利用傅里叶变换 红外光谱(Nicolet iS20, Thermo Scientific,美国)表征 生物炭表面官能团;采用Quadrasorb 2MP比表面积分 析仪在77 K条件下测量生物炭的N₂吸附-脱附等温 线,并用Brunauer-Emmett - Teller(BET)、Barrett -Joyner-Halenda(BJH)法推算生物炭的比表面积、孔 体积和孔径;拉曼光谱仪(HR Evolution, HORIBA, 日 本)用于分析生物炭中碳结构组成;生物炭电荷零点 (pH_{PZC})检测方法参考Jang等^[18]的方法。

1.4 影响因素

添加量影响:称取0.01、0.02、0.03、0.05、0.07g和 0.10g的CBC800、CBC800_AW分别放入装有50mL 10mg·L⁻¹TC溶液的离心管中。溶液pH影响:用0.1 mol·L⁻¹HCl或NaOH分别将10mg·L⁻¹TC溶液初始 pH调节至2~10,然后加入带有0.03g生物炭的离心 管内。上述悬浊液置于恒温振荡器中在25℃、180r· min⁻¹条件下振荡24h后取出,样品用0.45μm滤膜过 滤,检测滤液中TC含量。所有实验重复3次。

采用高效液相色谱法(UltiMate 3000, Thermo Fisher Scientific,美国)测定滤液中TC含量。色谱柱选用AcclaimTM 120 C18柱,流动相为甲醇:乙腈: 0.1% 草酸(20:20:60, *V/V*),柱温30℃,检测波长355 nm,进样量20 μL。

生物炭对TC的去除率和吸附量计算采用式(1) 和式(2)。

$$R = (C_0 - C_1)/C_0 \tag{1}$$

$$Q_e = (C_0 - C_t) \times V/m \tag{2}$$

式中:R为生物炭对TC的去除率,%; Q_e 为生物炭对 TC的吸附量,mg·g⁻¹; C_0 为TC初始浓度,mg·L⁻¹; C_i 为t时刻TC浓度,mg·L⁻¹;m为生物炭添加量,g;V为溶液 体积,L。

1.5 吸附动力学

准确称取 0.03 g生物炭放入 100 mL 离心管内,再加入 50 mL 10 mg·L⁻¹ TC 溶液(pH=5.0),之后将悬浊液放入恒温振荡器内,分别在 15、30、60、120、180、240、480、720、1 080 min 和 1 440 min 取样、过滤。

采用准一级动力学模型、准二级动力学模型、 Elovich模型和颗粒内扩散模型等吸附动力学模型分 析吸附量随时间的变化规律和吸附机理^[19-20]。

1.6 等温吸附

将 0.03 g 生物炭放入 100 mL 离心管, 然后加入 50 mL 1、5、10、20、30、50、70、100 mg · L⁻¹ TC 溶液 (pH=5.0), 悬浊液放入恒温振荡器中, 在 25 ℃、180 r · min⁻¹条件下振荡 24 h 后取出过滤。

采用Langmuir模型、Freundlich模型和Temkin模型描述吸附剂的吸附行为^[21-22]。

1.7 数据处理

本文实验数据采用 Excel 2019 软件,绘图采用 Origin 2021 软件,数据相关性分析采用 SPSS 27 软件 中的 ANOVA 功能,其中 P<0.05 表示相关性显著,P< 0.01 表示相关性极显著。

2 结果与讨论

2.1 玉米芯热稳定性

玉米芯的热重分析(Thermogravimetric analysis, TG)和热重微分(Differential thermogravimetry,DTG) 曲线见图1。由图1可知,从室温升高至950℃过程 中,玉米芯质量损失可以划分为三个阶段。第一阶段 为室温至150℃,主要是玉米芯中的水分和小分子挥 发性有机物的蒸发,质量损失为4.07%。第二阶段发 生在150~370℃,该阶段相对质量损失最大,为 66.95%,归因于玉米芯中的纤维素和木质素在此阶 段热分解,形成芳香族多缩聚物,伴随H₂O、CO、CO₂ 和CH₄等气体逸出^[23-24],生物炭中的C元素逐渐由有 机质碳转化为无定形碳。同时,其对应的DTG曲线 在331℃处出现一个很尖锐的失重峰,说明玉米芯在

www.aes.org.cn

农业环境科学学报 第43卷第5期





331 ℃时,失重率达到最大。第三阶段为370~950 ℃, 质量损失为11.63%,此时玉米芯进一步热分解,芳香 族物质发生分解或缩合,使生物炭石墨化程度继续提 高,碳形态主要为无定形碳或石墨碳结构,表面缺陷 增加,形成更多的吸附活性位点。

2.2 玉米芯生物炭的基本性质

玉米芯生物炭的产率、灰分和元素含量见表1。 随碳化温度提高,生物炭产率明显减少,H、O含量也 减少,相反地,灰分、C含量增加,这归因于玉米芯中 的木质素和纤维素随温度升高,通过脱水、裂解和芳 香化等热分解作用,形成H₂O、CO和CO₂等气体和富 碳的固体物质^[25]。与CBCs相比,CBCs_AW元素含量 在灰分去除后无明显变化,但是pH值低于CBCs,主 要是生物炭矿物成分在HCl-HF溶液作用下被去除。 H/C比可以反映生物炭的芳香程度^[26]。当H/C比大于 1时,C原子直接或间接与1个及以上H原子结合;H/ C在0.4~0.6之间,2~3个C原子与1个H原子结合;H/ C小于0.1时,生物炭主要为C一C连接的石墨化结 构^[27]。根据表1可知,随热解温度增加,生物炭H/C值 由0.82下降至0.03,证明生物炭中芳香结构增多,同 时碳结构逐渐由未完全碳化有机质(300 ℃)→无定 形碳(500 ℃)→石墨化碳(800 ℃)。O/C比代表了生 物炭疏水性^[28-29]。O/C从0.28减小为0.10,说明含氧 官能团数量减少,生物炭的疏水性增强。另外,与 CBCs相比,CBCs_AW中的H/C和O/C比值略微减小, 说明去除灰分对于生物炭的芳香性和疏水性的影响 有限。

图 2a 和图 2b 为玉米芯生物炭的 FTIR 图谱。由图 可知,300℃和500℃下制备牛物炭具有丰富的官能团。 其中,位于3 443~3 400 cm⁻¹处的特征峰与羟基和羧 基的一OH/--NH2伸缩振动有关[30-31],2904~2834 cm-1 处的谱峰归因于脂肪族—CH/—CH2振动[32],波数为 1 698~1 560 cm⁻¹处的峰主要由芳香族中的 C==O/C==C 振动引起的^[31,33],1436 cm⁻¹处由C---H振动引起^[34], 1 220 cm⁻¹的谱峰由醇类或酚类的C-O伸缩振动所 致^[32],881~822 cm⁻¹区间的峰与C—H官能团有关^[31]。 然而,700℃和800℃下制备生物炭官能团特征峰很 弱,主要集中在1698~1560 cm⁻¹区间,说明生物质已 基本碳化,碳形态主要为无定形碳或石墨碳结构。另 外,生物炭去除灰分后,CBCs AW位于1698~1560 cm⁻¹处的峰强度增加,这归因于被灰分覆盖的碳结构 暴露,增强了生物炭的芳香性。同时,CBC300 AW、 CBC500 AW在3 443~3 400 cm⁻¹和2 904~2 834 cm⁻¹ 处的振动峰增强,可能是酸洗后引入了更多的酸性官 能团,可为TC吸附提供更多的活性位点。

图 2c 为 CBCs 和 CBCs_AW 拉曼光谱分析结果。 由图可知,位于1351~1360 cm⁻¹区间的 D峰,主要出 现在缺陷的石墨结构中,与碳晶格中的无序和缺陷或 无定形碳有关,代表着无定形碳^[35]。位于1585~1594 cm⁻¹之间的 G峰显示了有序 sp2 键合碳的面内切向拉 伸,代表着石墨晶体结构^[36]。缺陷的无序程度(*I*_b/*I*_c) 常用来表征生物炭的官能团丰富度和石墨化程度^[29]。

Table 1 The yield, ash, and element contents of corncob biochar											
生物炭	产率/%	灰分/%	pН	C/%	H/%	N/%	S/%	0/%	H/C	O/C	(0+N)/C
CBC300	45.68	3.31	6.04	66.69	4.57	0.74	1.28	24.68	0.82	0.28	0.29
CBC500	27.59	3.44	8.68	75.00	2.63	0.66	1.63	16.28	0.42	0.16	0.17
CBC700	22.54	4.44	9.84	82.74	0.66	0.66	2.04	11.51	0.10	0.10	0.11
CBC800	21.48	5.25	10.53	79.47	0.61	0.70	1.32	13.96	0.09	0.13	0.14
CBC300_AW	_	0.70	4.98	69.32	4.42	0.75	1.62	24.80	0.77	0.27	0.28
CBC500_AW	_	0.84	5.51	81.32	2.73	0.70	1.53	14.41	0.40	0.13	0.14
CBC700_AW	_	1.12	6.28	86.41	0.62	0.63	1.56	11.23	0.09	0.10	0.10
CBC800_AW	—	1.20	6.10	83.43	0.24	0.68	2.01	14.45	0.03	0.13	0.14

表1 玉米芯生物炭的产率、灰分和元素含量





80

40

0 0.1

CBC300 AW I_D/I_G=1.075

CBC800 I_D/I_G=1.032 CBC700 I_D/I_G=1.009

CBC500 I_D/I_G=1.009 CBC300 $I_D/I_G=1.108$

1 600 1 800 2 000 2 200 2 400

热解温度从 300 ℃提高至 700 ℃, CBCs 和 CBCs AW 的 I_b/I_c值均减小。继续提高至 800 ℃时, CBCs_AW 的 I_b/I_c值减小,但 CBCs 的 I_b/I_c值增大。这说明随着 热解温度升高,生物炭石墨化程度提高,这是由于部分 一CH₃、C一C在高温下断裂,促进芳香族化合物的形 成,碳结构由于缩合作用转化成有序的石墨结构[37]。 同时,与CBCs相比,CBCs_AW的Io/Ic值均减小,说 明除灰分后,CBCs AW石墨化程度有一定增加,这 是因为原本被灰分覆盖的碳酸洗后暴露出来,产生 更多孔隙结构,内部缺陷亦增加,并改变了电子密度 和分布情况。

波数/cm⁻¹

1 000 1 200 1 400

图 2d 为玉米芯生物炭在 77 K 下的氮气吸附-脱 附曲线。相对压力P/P。从0增加至0.05时,N2吸附量 急剧上升,吸附剂与吸附质之间的相互作用增强,在 相对压力较低情况下完成微孔填充^[37]。P/P₀继续增 加,吸附量趋于平衡,并出现了脱附滞后现象,属于介 孔吸附剂的填充过程^[31]。由此推断玉米芯生物炭中 同时存在大量的微孔和介孔结构。

BET-BJH法计算的生物炭比表面积、孔径和孔 体积见表2。据表2可知,随热解温度从300℃增加 至 500 ℃, 生物炭 SSA 从 0.38 m²·g⁻¹略微增加为 2.85 m²·g⁻¹。当热解温度提高至700 ℃和800 ℃,SSA快 速增加至115.19 m²·g⁻¹和424.16 m²·g⁻¹。SSA_{micro}、 V_{total}、V_{micro}也表现出相同的变化趋势。这主要是在高 温下,生物质中纤维素和木质素在热解反应中释放 出CO、CO2、H2O等气体^[31],使生物炭内部形成相互连 接的多孔结构,并且高温热解过程中碳化产生无序 石墨微晶,也会伴随着大量孔隙结构的形成^[37]。另 外,CBCs的平均孔径呈现出随热解温度提高而减小 的趋势,可能是因为低温热解生物炭保留了原料碳 骨架,孔隙不发达,而高温热解过程中,由于碳链发 生聚合、缩合反应,使孔隙结构改变^[38]。与CBCs相 比,在300~800℃下制备的CBCs_AW的SSA和孔体 积明显更大,特别是CBC700 AW,这主要是因为酸 洗后,被灰分堵塞的微孔和介孔暴露,提高了生物炭 的孔隙性。

0.7 0.8

0.9

1.0

0.4 0.5 0.6

相对压力 (P/P₀)

0.2 0.3

www.aes.org.cn

<u>1136</u>

2.3 吸附影响因素

2.3.1 生物炭添加量

生物炭添加量是影响TC吸附效果的重要因素。 图 3 展示了 CBC800 和 CBC800 AW 在不同添加量下 对TC去除率和吸附量的影响。由图3可知,TC去除 率表现为随生物炭添加量增大而逐渐增加,吸附量则 表现出相反的趋势。当CBC800和CBC800 AW添加 量由 0.01 g提高至 0.03 g时, TC 的去除率分别从 53.90%、61.79%快速增加至84.76%、93.13%,吸附量 分别从 19.20、26.26 mg·g⁻¹减小为 11.76、13.19 mg· g⁻¹。当添加量继续提高至0.05g时,TC去除率增加变 缓,吸附量也减小。添加量较小时,活性位点数量有 限,溶液中大量的TC分子竞争有限的吸附活性位点, 表现出较高的吸附量和较低的去除率。增加生物炭 的添加量,使吸附活性位点相应增加,但溶液中TC浓 度一定,此时表现为TC去除率快速增加,吸附量却减 少^[39]。因此,为了节约吸附剂并充分利用吸附容量, 将添加量0.03g确定为最适添加量。

2.3.2 溶液初始pH

溶液pH是影响生物炭吸附TC的关键因素。一

方面生物炭表面电荷性质也随 pH 改变。由图 4a 可 知, CBC300、CBC300_AW、CBC800和 CBC800_AW的 电荷零点(pH_{PZC})分别为6.42、4.06、9.53和4.76。当溶 液 pH 值低于或高于 pH_{PZC}时,生物炭表面呈现出正电 性或负电性^[40]。另一方面, TC 是两性离子化合物,在 不同的 pH 值下,存在形式不同(见图 4b),如 pH<3.3 时, TC 为阳离子态 H₄TC⁺; 3.3<pH<7.6 时,以分子态 H₃TC⁰存在,当7.6<pH<9.7 和 pH>9.7 时,主要为阴离 子态 H₂TC⁻和 HTC^{2-[15]}。

图 4c、图 4d 为溶液初始 pH 对生物炭吸附 TC 的 影响。由图可知,随溶液初始 pH 增加,生物炭对 TC 的吸附量表现为先增加后减小。当 pH=3 时,溶液中 H*浓度较高,H*会与H4TC*竞争生物炭表面的吸附点 位,导致吸附量较低。同时,H*使生物炭表面官能团在 酸性条件下发生质子化,玉米芯生物炭表面均带正电 荷,因而与H4TC*形成静电排斥作用。随着溶液 pH 增 大至5,4种生物炭表面含氧官能团(如一OH,一COOH) 逐渐去质子化,其与分子态 H3TC°之间的静电引力作 用增强,从而使 TC 的吸附容量提高,表明静电作用在 CBCs和 CBCs_AW 吸附 TC 过程中发挥着重要作用。

Table 2 Surface area, pore diameter, and pore volume of CBCs and CBCs_AW										
生物炭	$\mathrm{SSA}/(\mathrm{m}^2\!\cdot\!\mathrm{g}^{\text{-1}})$	$\mathrm{SSA}_{micro}\!/(\mathrm{m}^2\!\cdot\!\mathrm{g}^{-1})$	平均孔径/nm	$\mathrm{V}_{total}/(\mathrm{cm}^3\!\cdot\!g^{-1})$	$V_{micro}/(cm^3\!\boldsymbol{\cdot} g^{-1})$	$V_{ m micro}/V_{ m total}/\%$				
CBC300	0.38	—	31.86	0.003	_	0				
CBC500	2.85	6.99	9.69	0.007	0.003	50.73				
CBC700	155.19	126.73	2.38	0.092	0.067	72.68				
CBC800	424.16	331.76	2.26	0.239	0.176	73.38				
CBC300_AW	0.87	1.86	11.24	0.002	0.001	38.17				
CBC500_AW	5.78	7.47	5.99	0.009	0.004	43.72				
CBC700_AW	319.06	270.07	2.19	0.175	0.139	79.46				
CBC800_AW	428.28	339.91	2.17	0.233	0.175	75.17				

表2	CBCs和CBCs_AW	的比表面积、扎佺和扎体积	

注:一表示未检出。SSA_{micro}(spicefic surface area of micropore)为微孔比表面积;V_{total}(total pore volume)为总孔体积;V_{micro}(micropore volume)为微 孔孔体积。



图 3 CBC800(a)和CBC800_AW(b)添加量对TC的去除率和吸附量





图4 CBCs和CBCs_AW的pH_{PZC}(a),TC在不同pH下的形态分布(b),溶液初始pH对CBCs和CBCs_AW吸附TC的影响(c、d) Figure 4 pH_{PZC} of CBCs and CBCs_AW(a), and the species under different pH of TC(b), the impact of solution initial pH on CBCs and CBCs_AW adsorbing TC(c,d) under different solution pH conditions

溶液 pH继续增加,吸附量逐渐降低,主要是由于生物 炭表面呈负电性,其与阴离子态H₂TC⁻和HTC²之间的 静电排斥作用增强。四种生物炭的吸附性能虽受到 溶液 pH变化的影响,但是仍保持一定的吸附量,表明 除静电作用以外,还有其他机制作用主导着吸附过 程^[41]。另外,灰分在生物炭吸附TC过程中有一定影 响。相较于CBC300_AW,溶液 pH对CBC300吸附TC 影响更小,主要是CBC300中灰分含量高于 CBC300_AW,灰分通常呈碱性,对溶液 pH有一定的 调节作用^[42],所以CBC300对TC吸附在 pH 3~10之间 保持相对稳定。不同的是,CBC800_AW对TC的吸附 量受溶液 pH影响小于CBC800,可能是CBC800_AW 具有更多的石墨碳结构,其主要通过孔隙填充和 π-π EDA作用去除TC。以上结果说明,碳结构和灰 分均对生物炭吸附TC有影响。

2.4 吸附动力学

图 5 显示了玉米芯生物炭在 10 mg·L⁻¹ TC、25 ℃ 条件下对 TC 的吸附量随接触时间的变化情况。可以 看出,在 0~240 min 内,8 种生物炭对 TC 的吸附量快

速增加,随后逐渐达到平衡。同时,700℃和800℃制 备生物炭需要的吸附平衡时间小于300℃和500℃制 备生物炭,说明石墨碳结构与TC的结合速率更高。 采用PFO、PSO和Elovich模型拟合了TC在生物炭上 的吸附情况。其中,PFO模型推测吸附剂对抗生素的 吸附作用主要由扩散步骤所限制;PSO模型假设吸附 剂对抗生素的吸附过程受化学吸附主导: Elovich 模 型则表示化学吸附过程中反应吸附速度快慢和活化 能的大小[13]。CBCs和CBCs_AW对TC的吸附动力学 模型拟合曲线和参数见图 5a、图 5b 和表 3。分析可 知, PSO 和 Elovich 模型的相关性系数 R^2 分别为 0.709~0.955 和 0.898~0.968, 均高于 PFO 模型的 R² (0.488~0.912),同时 PSO 计算的平衡吸附量(Q_{t.cal})与 实验值($Q_{t,exp}$)更接近,这证明 PSO 和 Elovich 适合描述 TC 与生物炭之间的相互作用, 目化学吸附是吸附过 程的主要限速步骤^[43]。另外,根据PFO和PSO模型计 算出的平衡吸附量(Q_i)均随热解温度的升高而增大, 并且吸附速率常数K1和K2分别从0.002 min⁻¹、0.001 g·mg⁻¹·min⁻¹增至0.028 min⁻¹、0.003 g·mg⁻¹·min⁻¹,说 明高温热解有利于生物炭去除TC。与CBCs相比, CBCs AW吸附速率常数K1和K2更大,说明CBCs AW 与TC更容易结合,而生物炭灰分去除可促进TC 吸附。

利用颗粒内扩散模型(IPD)绘制 Q₁与t^{0.5}的线性 关系图如图5c、图5d,以探究CBCs和CBCsAW吸附 TC的限速步骤。可以看出,IPD模型拟合相关系数均 大于0.85,说明颗粒内扩散是吸附过程的主要限速步 骤[36,44]。但是,所有拟合直线吸附都没有经过坐标原 点,表明除颗粒内扩散之外,还有其他限速步骤,比如 农业环境科学学报 第43卷第5期

(b)

 ∇

1 4 4 0

(d) ⊽

35

40

液膜扩散、表面吸附等[45],进一步证实 CBCs 和 CBCs AW吸附TC 受多种作用的限制。

2.5 等温吸附结果

图 6 为 CBCs 和 CBCs AW 对 TC 吸附性能随溶液 初始浓度的变化情况。由图6可知,生物炭对TC的 吸附量随着炭化温度的升高而增加,这主要是高温制 备生物炭的石墨化程度、SSA和Vuta高于低温制备生 物炭,说明高温生物炭可以通过孔隙填充和π-π EDA 作用去除 TC, 因而表现出更高的吸附性能^[46]。 同时,在相同温度下,CBCs AW对TC的吸附量高于



图 5 玉米芯生物炭对TC的吸附动力学曲线

Figure 5 Kinetics curves of TC adsorption onto corncob biochar

表3 CBCs和CBCs_AW对TC的吸附动力学模型参数

Table 3 Kinetics parameters	of CBCs and	CBCs AW a	adsorbing TC
-----------------------------	-------------	-----------	--------------

生物炭	0 /	PFO			PSO			Elovich			IPD		
	$(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{L}^{-1})$	$Q_{ ext{t,cal}}/(ext{mg} \cdot ext{L}^{-1})$	$K_1/$ min ⁻¹	R^2	$Q_{ ext{t,cal}}/(ext{mg} \cdot ext{L}^{-1})$	$\frac{K_2}{(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})}$	R^2	a	b	R^2	$\frac{K_i}{(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1} \cdot \mathrm{min}^{-0.5})}$	$\frac{C}{(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})}$	R^2
CBC300	1.29	1.26	0.002	0.912	1.62	0.001	0.932	0.015	4.123	0.968	0.053	0.546	0.858
CBC500	2.29	1.90	0.003	0.850	2.30	0.002	0.900	0.030	2.554	0.898	0.073	0.665	0.967
CBC700	7.37	6.03	0.011	0.852	6.72	0.002	0.929	0.311	0.863	0.96	0.296	2.521	0.871
CBC800	11.27	9.28	0.017	0.610	10.44	0.002	0.802	0.773	0.585	0.921	0.226	6.699	0.922
CBC300_AW	2.24	2.03	0.011	0.890	2.23	0.001	0.955	0.125	2.686	0.956	0.025	0.200	0.967
CBC500_AW	3.26	2.88	0.006	0.821	3.25	0.003	0.905	0.092	1.783	0.960	0.051	0.137	0.963
CBC700_AW	8.52	7.28	0.014	0.664	8.09	0.002	0.835	0.535	0.751	0.942	0.180	1.268	0.906
CBC800_AW	16.22	12.01	0.028	0.488	13.27	0.003	0.709	2.330	0.519	0.905	0.295	2.490	0.925



图6 CBCs(a)和CBCs_AW(b)吸附TC的等温吸附线

Figure 6 Isothermal curves of CBCs(a) and CBCs_AW(b) adsorbing TC

生物炭	$Q_{ m e,exp}$.	Langmuir			Freund	lich		Temkim			
		$Q_{\rm max}/({\rm mg}\cdot{\rm g}^{-1})$	$K_{\rm L}/({\rm L} \cdot {\rm mg}^{-1})$	R^2	$K_{\rm f}/({\rm mg}^{1-1/{\rm n}} \cdot {\rm L}^{1/{\rm n}} \cdot {\rm g}^{-1})$	1/n	R^2	$K_{\mathrm{T}}/(\mathrm{L} \cdot \mathrm{mg}^{-1})$	$b/(kJ \cdot mol^{-1})$	R^2	
CBC300	9.70	7.55	1.24×10 ⁻⁶	0.634	0.037	0.779	0.743	0.21	1 952.42	0.188	
CBC500	19.30	17.89	2.00×10 ⁻⁵	0.660	0.464	0.884	0.991	0.12	331.40	0.789	
CBC700	25.83	17.36	0.277	0.634	4.597	0.374	0.928	3.31	731.35	0.967	
CBC800	36.66	29.17	2.017	0.963	12.837	0.287	0.969	28.97	524.42	0.993	
CBC300_AW	10.74	42.04	0.005	0.836	0.251	0.872	0.845	0.40	1 556.99	0.419	
CBC500_AW	18.21	24.09	0.029	0.680	1.328	0.579	0.866	0.87	936.56	0.525	
CBC700_AW	28.28	20.84	0.529	0.808	6.947	0.329	0.986	6.24	634.41	0.925	
CBC800_AW	42.59	23.91	15.430	0.815	16.731	0.214	0.986	372.06	771.09	0.943	

表4 CBCs和CBCs_AW对TC的等温吸附模型拟合参数 Table 4 Adsorption isothermal parameters of CBCs and CBCs_AW adsorbing TC

CBCs,归因于生物炭去除灰分后,部分微孔结构和碳 骨架暴露,使生物炭比表面积和芳香性增加,从而提 高TC去除效果。利用Langmuir、Freundlich和Temkin 模型拟合实验结果,见表4。与Langmuir和Temkin模 型相比, Freundlich 模型的 R² 值(0.744~0.991) 更高, 表明 Freundlich 模型更好地拟合了吸附行为。Freundlich模型假设污染物吸附行为是发生在异质表面的 多层吸附,且吸附剂活性位点能量不同[44-45]。同时,8 种材料的1/n介于0~1之间,表明吸附过程在本研究 中是有利的^[46]。Temkin模型对于CBC700、CBC800、 CBC700 AW和BC800 AW等温吸附数据拟合相关系 数 R²>0.9,该模型能较好地匹配4种生物炭吸附行 为。Temkin吸附等温线用于描述吸附剂对吸附质的 化学吸附[47],说明高温制备生物炭对TC的吸附属于 化学吸附过程。

2.6 吸附机理

根据上述实验结果,发现碳结构变化对生物炭吸 附TC性能影响较明显,并且高温热解生物炭(800℃) 对TC吸附量高于低温热解生物炭(300、500℃),其原 因为前者碳结构以无序石墨晶体为主,而后者碳结构

主要是无定形碳和未完全碳化有机质,说明生物炭中 石墨碳结构越多,越有利于TC去除。另外,灰分对 TC吸附行为也有一定影响。CBCs AW的灰分含量 为 0.70%~1.2%, 低 于 CBCs (3.31%~5.25%), 但 是 CBCs_AW对TC的吸附量高于CBCs(除500℃),并 且灰分对高温制备生物炭吸附TC的影响更大,这说 明灰分在一定程度上会抑制 TC 吸附。为了进一步 明确CBCs和CBCsAW对TC的吸附机理,这里将TC 吸附量与生物炭的8项指标进行了相关性分析,结 果见图7。

图 7a~图 7c 为 H/C、O/C 和(O+N)/C 与 TC 吸附量 之间的相关性分析结果。其相关系数 R²分别为 0.795 5、0.462 0、0.461 8,3 项指标与 TC 吸附量均表 现为负相关性,H/C的相关系数更高,说明芳香性对 生物炭吸附TC影响更大。这主要是因为芳香性提 高,生物炭中苯环结构增加,其可作为π电子供体, TC分子中大量的一OH官能团可作为π电子受体,两 者通过 π-π EDA 作用提高 TC 去除^[48]。另外, 300 ℃ 和500 ℃制备的生物炭含有丰富的一OH 官能团,可 与TC含氧官能团形成氢键,从而去除TC。



Figure 7 Correlation between TC adsorption capacity and eight indexes of biochar

图 7d 反映了生物炭 *I*_b/*I*_c与 TC 吸附量的相关关 系,其*R*²为0.625 1,呈负相关性,说明石墨化程度越 高,TC 吸附量越大。因为300 ℃制备生物炭以未完全 碳化有机质为主,石墨化程度低,而800 ℃制备生物 炭以石墨碳结构为主,石墨化程度高,生物炭骨架的 缺陷增强,吸附剂的电荷密度提高,增强了生物炭与 TC 的π-π EDA 作用,再次证实生物炭的碳形态对TC 吸附量影响的大小依次为石墨碳结构>无定形碳>未 完全碳化有机质。但是,Chen等^[29]利用木屑生物炭吸 附氯化烃的结果为无定形碳对极性和疏水性有机物 的吸附影响更大。这表明有机污染物因分子结构和 性质不同,生物炭的碳形态对其去除效果不一致。

生物炭孔隙结构也是主导污染物去除的重要因素。这里分析了SSA、SSAmicro、Vtotal和Vmicro与TC吸附量的相关关系(图7e~图7h),结果表明4组指标与TC吸附量呈现出显著的正相关性,且R²均高于0.85,说

明孔隙填充作用控制了TC吸附行为,并且微孔在此 过程中扮演重要角色。表2显示8种生物炭的平均孔 径在2.17~31.86 nm之间,TC分子尺寸为1.23、0.86 nm和0.67 nm^[49],说明TC分子能够进入生物炭孔隙, 证明孔隙填充是TC吸附的主要机理。

此外,根据溶液pH对TC吸附的影响结果,生物 炭的吸附性能随着溶液pH变化有一定的增减,但是 在pH 3~10之间仍保持了稳定的吸附量,这表明静电 作用参与了吸附过程,但不是主要吸附机理^[50]。同 时,CBC300_AW和CBC500_AW对TC的吸附量相对 于CBC300和CBC50分别提高了73.64%和42.36%, 这主要是去除灰分后,CBC300_AW和CBC500_AW 中一OH振动峰加强,其可与TC表面含氧官能团形成 氢键。因此,推断氢键作用增强导致了低温制备玉米 芯生物炭对TC吸附量增加。综上,玉米芯生物炭对 TC主要吸附机理为孔隙填充和π-πEDA,次要吸附 2024年5月 邓玉,等:热解温度对玉米芯生物炭碳结构、灰分与吸附四环素的影响

机理为静电作用和氢键。

3 结论

(1)采用热解法在不同温度下制备了玉米芯生物炭。随热解温度增加,生物炭的碳结构由未完全碳化有机质(300℃)逐渐转化为石墨碳结构(800℃),同时比表面积和孔体积增大,灰分含量增加。

(2)玉米芯生物炭对四环素(TC)的吸附量随热 解温度升高而增加,CBC800_AW的吸附量最大,为 42.59 mg·g⁻¹,证实生物炭石墨碳结构是促进TC吸附 量提高的重要因素。

(3)TC吸附过程与伪二级动力学、Freundlich模型匹配度更高,说明TC吸附是发生在异质表面的多层吸附、化学吸附。

(4)TC吸附量与生物炭的比表面积、孔体积为正 相关,与H/C、I₀/I₆呈负相关,表明孔隙填充作用和ππEDA作用是生物炭吸附TC的主要机理。

参考文献:

- HACIOSMANOGLU G G, MEJIAS C, MARTIN J, et al. Antibiotic adsorption by natural and modified clay minerals as designer adsorbents for wastewater treatment: a comprehensive review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 317:115397.
- [2] 张晶晶, 陈娟, 王沛芳, 等.中国典型湖泊四大类抗生素污染特征
 [J].中国环境科学, 2021, 41(9):4271-4283. ZHANG J J, CHEN J, WANG P F, et al. Pollution characteristics of four-type antibiotics in typical lakes in China[J]. China Environmental Science, 2021, 41(9): 4271-4283.
- [3] IMWENE K O, NGUMBA E, KAIRIGO P K. Emerging technologies for enhanced removal of residual antibiotics from source-separated urine and wastewaters: a review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 322:116065.
- [4] ABBASNIA A, ZAREI A, YEGANEH M, et al. Removal of tetracycline antibiotics by adsorption and photocatalytic-degradation processes in aqueous solutions using metal organic frameworks (MOFs): a systematic review[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 145:109959.
- [5] 陈丽红,曹莹,李强,等.中国典型抗生素在环境介质中的污染特征 与生态风险评价[J]. 环境科学, 2023, 44(12):6894-6905. CHEN L H, CAO Y, LI Q, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of typical antibiotic in environmental media in China[J]. Environmental Science, 2023, 44(12):6894-6905.
- [6] HOU J, LONG X, WANG X, et al. Global trend of antimicrobial resistance in common bacterial pathogens in response to antibiotic consumption[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 442:130042.
- [7] SHI B S, CHENG X J, CHEN H Z, et al. Occurrence, source tracking and removal of antibiotics in recirculating aquaculture systems (RAS) in southern China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 324:116311.
- [8] SUZUKI S, OGO M, TAKADA H, et al. Contamination of antibiotics

and sul and tet(M) genes in veterinary wastewater, river, and coastal sea in Thailand[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 791: 148423.

- [9] 姚锡文,许开立.玉米芯的热解特性及气相产物的释放规律[J].农业工程学报,2015,31(3):275-282. YAO X W, XU K L. Pyrolysis characteristics of corn cob and release rule of gas products[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015, 31(3): 275-282.
- [10] Lehmann. A handful of carbon[J]. Nature, 2007, 447:143-144.
- [11] 陈温福,张伟明,孟军.生物炭与农业环境研究回顾与展望[J].农业环境科学学报,2014,33(5):821-828. CHEN W F, ZHANG W M, MENG J. Biochar and agro-ecological environment: review and prospect[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(5):821-828.
- [12] JIA M, WANG F, BIAN Y, et al. Sorption of sulfamethazine to biochars as affected by dissolved organic matters of different origin[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 248:36-43.
- [13] XU L, YANG Y, SU J, et al. Simultaneous removal of nitrate, lead, and tetracycline by a fixed-biofilm reactor assembled with kapok fiber and sponge iron: comparative analysis of operating conditions and biotic community[J]. *Environmental Research*, 2023, 219:115163.
- [14] NGIGI A N, OK Y S, THIELE-BRUHN S. Biochar-mediated sorption of antibiotics in pig manure[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364:663–670.
- [15] TAN Z, ZHANG X, WANG L, et al. Sorption of tetracycline on H₂O₂ modified biochar derived from rape stalk[J]. *Environmental Pollutants* and Bioavailability, 2019, 31(1):198–207.
- [16] FAN S, WANG Y, LI Y, et al. Removal of tetracycline from aqueous solution by biochar derived from rice straw[J]. *Environmental Science* and Pollution Research, 2018, 25(29):29529–29540.
- [17] 黄玉威. 生物炭微观解剖结构表征及理化性质研究[D]. 沈阳:沈阳农业大学, 2018:77-79. HUANG Y W. Microstructure characterization and physicochemical properties of biochar[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2018:77-79.
- [18] 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.
- [19] CHEN Z L, ZHANG J Q, HUANG L, et al. Removal of Cd and Pb with biochar made from dairy manure at low temperature[J]. *Journal* of Integrative Agriculture, 2019, 18(1):201-210.
- [20] HIEN TRAN T, LE A H, PHAM T H, et al. A sustainable, low-cost carbonaceous hydrochar adsorbent for methylene blue adsorption derived from corncobs[J]. *Environmental Research*, 2022, 212 (Pt B) : 113178.
- [21] JIANG S, YAN L, WANG R, et al. Recyclable nitrogen-doped biochar via low-temperature pyrolysis for enhanced lead(II) removal[J]. *Chemosphere*, 2022, 286(1):131666.
- [22] LI X, SHI J. Simultaneous adsorption of tetracycline, ammonium and phosphate from wastewater by iron and nitrogen modified biochar; kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2022, 293:133574.
- [23] YI Q, QI F, CHENG G, et al. Thermogravimetric analysis of co-combustion of biomass and biochar[J]. Journal of Thermal Analysis and

<u>1142</u>

Calorimetry, 2012, 112(3):1475–1479.

- [24] LIANG L, XI F, TAN W, et al. Review of organic and inorganic pollutants removal by biochar and biochar-based composites[J]. *Biochar*, 2021, 3(3):255-281.
- [25] 龚沛云, 孙丽娟, 宋科, 等. 农业废弃物基生物炭对水溶液中镉的吸附效果与机制[J]. 环境科学, 2022, 43(6):3211-3220. GONG P Y, SUN L J, SONG K, et al. Adsorption capacity and mechanism of biochar derived from typical agricultural wastes for cadmium in aqueous solutions[J]. Environment Science, 2022, 43(6):3211-3220.
- [26] 邢献军, 范方宇, 施苏薇, 等. 锯末水热生物炭特征研究[J]. 太阳能 学报, 2018, 39(2):299-306. XING X J, FAN F Y, SHI S W, et al. Feature research of hydrothemal biochar from sawdus[J]. Acta Energlae Solaris Sinica, 2018, 39(2):299-306.
- [27] KEILUWEIT M, NICO P S, JOHNSON M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon(biochar)[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4):1247-1253.
- [28] CHEN C, LIU G, AN Q, et al. From wasted sludge to valuable biochar by low temperature hydrothermal carbonization treatment: insight into the surface characteristics[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 263:121600.
- [29] CHEN W, WEI R, NI J, et al. Sorption of chlorinated hydrocarbons to biochars in aqueous environment: effects of the amorphous carbon structure of biochars and the molecular properties of adsorbates[J]. *Chemosphere*, 2018, 210:753-761.
- [30] 曾淦宁, 伍希, 艾宁, 等. 铜藻基生物炭的水热制备及性能表征[J]. 环境科学学报, 2014, 34(2):392-397. ZENG J N, WU X, AI N, et al. Hydrothermal preparation and characterization of biochar from Sargassum Horneri[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(2):392-397.
- [31] CHEN W, DING S, LIN Z, et al. Different effects of N₂-flow and airlimited pyrolysis on bamboo-derived biochars' nitrogen and phosphorus release and sorption characteristics[J]. Science of the Total Environment, 2020, 711:134828.
- [32] CHEN L, LI D, HUANG Y, et al. Preparation of sludge-based hydrochar at different temperatures and adsorption of BPA[J]. Water Science and Technology, 2020, 82(2):255-265.
- [33] GOH C L, SETHUPATHI S, BASHIR M J, et al. Adsorptive behaviour of palm oil mill sludge biochar pyrolyzed at low temperature for copper and cadmium removal[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 237:281–288.
- [34] LI F, WU X, JI W, et al. Effects of pyrolysis temperature on properties of swine manure biochar and its environmental risks of heavy metals [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2020, 152:104945.
- [35] ZHANG Z, LI Y, DING L, et al. Novel sodium bicarbonate activation of cassava ethanol sludge derived biochar for removing tetracycline from aqueous solution: performance assessment and mechanism insight[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 330:124949.
- [36] AKKAYA SAYĞILI G, SAYĞILI H. Hydrothermal conversion of lignocellulosic waste to value-added biomaterial for high-performance contaminant removal: focusing on synthesis route and uptake mechanism[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 286: 126219.
- [37] CHEN W, WEI R, YANG L, et al. Characteristics of wood-derived

biochars produced at different temperatures before and after deashing: their different potential advantages in environmental applications [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651(2):2762–2771.

- [38] DAI Q, XIANG W, LIU Q, et al. Co-pyrolysis biochar derived from sewage sludge and lignin: synergetic effect and adsorption properties
 [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107898.
- [39] LIU S, LI J, XU S, et al. A modified method for enhancing adsorption capability of banana pseudostem biochar towards methylene blue at low temperature[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 282:48–55.
- [40] FAN Y, HUANG L, WU L, et al. Adsorption of sulfonamides on biochars derived from waste residues and its mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 406:124291.
- [41] PRASANNAMEDHA G, KUMAR P S, MEHALA R, et al. Enhanced adsorptive removal of sulfamethoxazole from water using biochar derived from hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 407:124825.
- [42] DENG Y, LI M, ZHANG Z, et al. Comparative study on characteristics and mechanism of phosphate adsorption on Mg/Al modified biochar[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(2): 105079.
- [43] WANG S, HAO M, XIAO D, et al. Synthesis of porous carbon nanomaterials and their application in tetracycline removal from aqueous solutions[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2023, 59: 200– 209.
- [44] QU J, ZHANG X, LIU S, et al. One-step preparation of Fe/N codoped porous biochar for chromium (VI) and bisphenol a decontamination in water: insights to co-activation and adsorption mechanisms [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 361:127718.
- [45] LI X, SHI J, LUO X. Enhanced adsorption of rhodamine B from water by Fe–N co–modified biochar: preparation, performance, mechanism and reusability[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 343:126103.
- [46] OUYANG J, CHEN J, CHEN W, et al. H₃PO₄ activated biochars derived from different agricultural biomasses for the removal of ciprofloxacin from aqueous solution[J]. *Particuology*, 2023, 75:217–227.
- [47] HAYOUN B, ESCUDERO-CURIEL S, BOUROUINA M, et al. Preparation and characterization of high performance hydrochar for efficient adsorption of drugs mixture[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 353:118797.
- [48] 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.
- [49] MA Y, LU T, TANG J, et al. One-pot hydrothermal synthesis of magnetic N-doped sludge biochar for efficient removal of tetracycline from various environmental waters[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 297:121426.
- [50] ZHOU Y, LIU X, XIANG Y, et al. Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution: adsorption mechanism and modelling[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245:266–273.

(责任编辑:叶飞)