



请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

## 锰铁氧体改性生物炭对四环素的吸附性能研究

林冰峰,陈志豪,杨芳俐,吴永红,唐次来

引用本文:

林冰峰,陈志豪,杨芳俐,吴永红,唐次来. 锰铁氧体改性生物炭对四环素的吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(7): 1585-1596.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2022-1222

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

## 高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对Cd<sup>2+</sup>的吸附研究

蒋子旸,徐敏,伍钧 农业环境科学学报.2021,40(4):876-883 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123

## 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

## 氧化老化过程对生物炭吸附镉的影响及机制

何玉垒, 宋宁宁, 林大松, 孙约兵, 王芳丽 农业环境科学学报. 2021, 40(9): 1877-1887 https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0310

## 微生物固定化生物炭对水体铵态氮去除效果的研究

吴梦莉,李洁,智燕彩,李刚,赖欣,居学海,张贵龙 农业环境科学学报.2021,40(5):1071-1078 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1368

CO2-N2气氛下热解工艺对稻秆生物炭吸附Cd2+的影响

周红卫,陈振焱,胡超,张亚平,顾东清 农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1605-1612 https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1406



关注微信公众号,获得更多资讯信息

林冰峰, 陈志豪, 杨芳俐, 等. 锰铁氧体改性生物炭对四环素的吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(7): 1585-1596. LIN B F, CHEN Z H, YANG F L, et al. Adsorption performance of tetracycline by manganese ferrite-modified biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(7): 1585-1596.

# 锰铁氧体改性生物炭对四环素的吸附性能研究

林冰峰1,3,陈志豪1,3,杨芳俐1,3,吴永红1,2,唐次来1,3\*

(1.三峡大学水利与环境学院,湖北 宜昌 443002; 2.中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室,南京 210008; 3.三峡大学三峡库区生态环境教育部工程研究中心,湖北 宜昌 443002)



摘 要:为了提高生物炭对四环素(TC)的吸附效果,通过共沉淀和热解法制备了锰铁氧体改性的橘子皮生物炭(BC@MnFe2O4), 采用SEM、BET、XRD、FT-IR和XPS对不同生物炭进行表征分析。通过批处理实验研究了初始pH、生物炭用量、TC浓度、共存 离子对BC@MnFe2O4吸附TC的影响。结果表明,锰铁氧体可均匀负载到生物炭表面。相比于原始生物炭,BC@MnFe2O4具有更 丰富的孔隙结构,比表面积由改性前的2.86 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,提高到306.12 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。FT-IR结果显示BC@MnFe2O4表面存在一OH、一Mn一O、 一Fe一O官能团。BC@MnFe2O4对TC的最大吸附量可达167.50 mg·g<sup>-1</sup>,是原始生物炭(13.21 mg·g<sup>-1</sup>)的12倍。吸附过程符合准二 级动力学方程和Freundlich等温吸附方程。吸附机制以化学吸附为主,多层吸附占主导。BC@MnFe2O4拓宽了pH的适用范围,随着 pH从3提高到11,吸附效率逐渐降低,但在pH=11时,去除效率仍有80%。共存的NO5和SO<sup>2</sup>对BC@MnFe2O4姻附TC的影响不显著, 随NH:浓度增加,TC吸附量略提升了5.44 mg·g<sup>-1</sup>。而腐植酸由于与TC竞争吸附点位,明显抑制了TC的吸附。BC@MnFe2O4在循环 使用5次后仍能保持61.65%的吸附量,有良好的应用潜能。XPS分析表明,Mn一O和Fe一O等含氧官能团对TC的吸附起主要作用, 吸附后Mn和Fe元素的化合价上升,以及官能团的改变,说明改性生物炭与TC发生了电子转移,形成了共价键。研究表明,锰铁氧体 改性显著提高了生物炭对四环素的吸附能力,在较宽的pH范围内仍有良好的吸附效果,且受水溶液中共存离子的干扰小。 **关键词**:生物炭;锰铁氧体;表面改性;吸附动力学;四环素

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)07-1585-12 doi:10.11654/jaes.2022-1222

收稿日期:2022-11-29 录用日期:2023-02-23

作者简介:林冰峰(2001一),男,湖北随州人,硕士研究生,从事水污染控制研究。E-mail; bingfenglin01@126.com

\*通信作者:唐次来 E-mail:bolong8111@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(21876097)

Project supported : The National Natural Science Foundation of China (21876097)

#### Adsorption performance of tetracycline by manganese ferrite-modified biochar

LIN Bingfeng<sup>1,3</sup>, CHEN Zhihao<sup>1,3</sup>, YANG Fangli<sup>1,3</sup>, WU Yonghong<sup>1,2</sup>, TANG Cilai<sup>1,3\*</sup>

College of Hydraulic and Environmental Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China; 2.State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agricultural Development, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;
 Engineering Research Center of Eco-Environment of Three Gorges Reservoir Area, Ministry of Education, Three Gorges University, Yichang 443002, China)

Abstract; To improve the adsorption effect of tetracycline (TC) by biochar, manganese ferrite was used to modify orange peel biochar. Manganese ferrite-modified orange peel biochar (BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) was prepared by co-precipitation and pyrolysis, and the materials were characterized using SEM, BET, XRD, FT-IR, and XPS. The effects of initial pH, biochar dosage, TC concentration, and coexisting ions on TC sorption by  $BC@MnFe_2O_4$  were investigated via batch experiments. The results showed that the manganese ferrite uniformly coated the surface of biochar. Compared with the raw biochar, the BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> had a richer pore structure, and the specific surface area was increased from 2.86 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> to 306.12 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> after modification. The results of FT-IR implied the presence of -OH, -Mn-O, and -Fe-O functional groups on the surface of BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The maximum adsorption capacity of TC by BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was 167.50 mg • g<sup>-1</sup>, which is 12 times than that of raw biochar  $(13.21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1})$ . The adsorption process was consistent with the quasi-secondary kinetic equation and the Freundlich isothermal adsorption model. The adsorption mechanism was mainly chemical adsorption with multi-layer adsorption. BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> broadened the pH scope of application. As the pH increased from 3 to 11, the adsorption efficiency gradually decreased, but at pH 11, the removal efficiency was still 80%. The presence of  $NO_3^-$  and  $SO_4^{2-}$  in the solution had no significant effect on the adsorption of TC by BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and the adsorption capacity of TC increased slightly by 5.44 mg  $\cdot$  g<sup>-1</sup> with the increase of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. However, humic acid significantly inhibited the adsorption of TC due to the competition with TC for adsorption points. BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> still achieved 61.65% adsorption capacity after 5 cycling runs, with good application potential. XPS analysis showed that oxygen-containing functional groups such as Mn-O and Fe-O played a major role in the adsorption of TC, and the valence of Mn and Fe elements increased after sorption, as well as the change of functional groups, indicating that the modified biochar and TC underwent electron transfer and formed covalent bonds. It implies that manganese ferrite modification significantly improves the adsorption capacity of TC by BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, has a good adsorption effect in a wide pH range, and is less disrupted by coexisting ions in an aqueous solution.

Keywords: biochar; manganese ferrite; surface modification; adsorption kinetics; tetracycline

由于广谱的抗菌能力和低廉的价格,四环素类抗 生素(Tetracycline,TC)被广泛用于畜禽和水产养殖, 但这些抗生素只有部分被吸收,大部分会经粪便排出 体外<sup>III</sup>。排出的TC不仅会污染环境,还会诱导环境中 的微生物产生抗性基因,加速抗性基因的传播,对生 态环境和人类健康造成潜在威胁四。许多研究表明, TC可通过高级氧化、膜分离、生物过程和吸附等方法 去除四。其中,吸附法因具有吸附过程快、吸附剂来 源广泛、操作简单和不添加化学物质等优点,已成为 水中TC的常用处理方法<sup>[4]</sup>。常见的吸附剂主要有炭 质材料(如活性炭、石墨烯和生物炭)、金属有机骨架 材料(MOFs)和矿物材料(如膨润土、沸石和磷灰石) 等55。但这些材料在应用过程中都存在一些不足,例 如原始生物炭对TC的吸附量小,金属有机骨架成本 高,膨润土易受共存离子的影响等[6-7]。因此,表面改 性或负载其他物质是提高传统吸附剂对TC吸附效果 的常用方法。

生物炭是一种多孔材料,由生物质在高温和限氧条件下制成<sup>[8]</sup>。并且生物质来源丰富,如木质材

料<sup>[9-10]</sup>、农业废弃物<sup>[11]</sup>或污泥等<sup>[12]</sup>,且成本低,具有良好 的吸附能力。但原始的生物炭对TC的吸附能力有 限<sup>[13]</sup>,大多数研究者采用酸、碱或金属盐对生物炭进 行改性,以提高其对TC的吸附性能。表1总结了不 同改性生物炭在不同条件下吸附TC的效果和机理。 由此可知,不同的生物炭来源和改性方法对其吸附 TC性能有很大影响。其中,通过Fe、Cu和Mn等金属 盐改性的生物炭对TC的吸附效果提升较好,其主要 通过静电、氢键、π-π交互作用和络合作用吸附TC。

尖晶石铁氧体磁性材料是一类重要的含铁复合 金属氧化物,具有独特的物理化学性质,包括磁性优 异、比表面积大、表面活性位点多、化学稳定性高、形 状可调节以及易于修饰或功能化<sup>[22]</sup>。目前,铁氧体材 料已被广泛用作环境催化剂,例如邓林等<sup>[23]</sup>利用活性 炭负载钴铁氧体催化过氧单硫酸盐降解水中的罗丹 明B,郭绍鑫<sup>[24]</sup>利用纳米铁锰酸生物炭催化降解TC, 许晨曦<sup>[25]</sup>利用锰基材料作为类芬顿反应的催化剂降 解TC。同时,也有不同尖晶石铁氧体作为吸附剂在 污水净化领域的报道,例如陈幸玲<sup>[26]</sup>利用铁锰氧化物 2023年7月

| Table 1 Adsorption performance of TC by different modified biochars |                                     |                            |   |                                   |                   |  |  |  |
|---|-------------------------------------|----------------------------|---|-----------------------------------|-------------------|--|--|--|
| 生物质原料<br>Biomass raw<br>material                                    | 改性方法<br>Modification method         | 影响因素<br>Influencing factor | 吸附量<br>Adsorption<br>capacity/(mg·g <sup>-1</sup> ) | 吸附机理<br>Adsorption mechanism      | 参考文献<br>Reference |  |  |  |
| 油菜秸秆<br>Canola straw  | HNO₃改性                              | 温度,TC浓度,pH值,离子<br>浓度       | 52.07   | 静电作用,离子交换,π-π共轭作用                 | [14]              |  |  |  |
| 小麦秸秆<br>Wheat straw   | KOH改性                               | TC浓度,pH值,离子浓度              | 307.81  | 静电作用,π-π共轭作用,氢键作用,表面络合作用          | [15]              |  |  |  |
| 松木 Pine wood  | 磁性纳米铁锰氧化物改性                         | 温度,pH值,离子浓度                | 100.74  | 静电作用,氢键作用,π-π交互作用                 | [16]              |  |  |  |
| 皂荚Acacia  | 铁锰金属盐改性                             | 吸附剂投加量,pH值                 | 212.31  | 静电作用,离子交换,络合作用                    | [17]              |  |  |  |
| 沼渣 Digestate  | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 改性    | 吸附剂投加量,pH值                 | 7.91  | 孔隙填充                              | [18]              |  |  |  |
| 辣椒秸秆<br>Pepper straw  | CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 改性 | 温度,吸附剂投加量,pH值              | 82.8  | π-π交互作用,氢键作用,静电作用,疏水效应            | [19]              |  |  |  |
| 高粱秸秆<br>Sorghum straw   | MnCl₂改性                             | TC浓度,温度,pH值,离子<br>浓度       | 736.0   | π-π交互作用,氢键作用,静电作用,配位作用            | [20]              |  |  |  |
| 污泥Sludge  | FeS和壳聚糖改性                           | 吸附剂质量比,pH值,离子<br>浓度        | 141.08  | π-π交互作用,孔隙填充,硅酸盐键结合,氢键<br>作用,离子交换 | [21]              |  |  |  |

表1 不同改性生物炭吸附TC的效果

改性生物炭吸附镉和砷,施洁梅等四利用锰铁氧体生物炭吸附 Cd<sup>2+</sup>等。TC 极易与金属物质发生络合反应 形成络合物,利用这一特性,本研究选择铁氧体磁性 材料对生物炭进行改性,以橘子粉末为生物炭原料, 通过共沉淀法和热解法制备锰铁氧体改性的生物炭, 考察锰铁氧体改性生物炭的微观结构变化,探究锰铁 氧体改性生物炭对 TC 的吸附效果和主要影响因素, 并通过微观表征,探讨改性生物炭对 TC 的吸附机理, 为锰铁氧体改性生物炭去除水中的 TC 提供参考。

#### 1 材料与方法

#### 1.1 试剂

主要试剂有氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)、硝酸钠(NaNO<sub>3</sub>)、 氯化亚铁(FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)、氢氧化钠(NaOH)、氯化锰 (MnCl<sub>2</sub>)、氯化铵(NH<sub>4</sub>Cl)、硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)和盐酸 (HCl)。所有试剂均为分析纯,购于上海阿拉丁试剂 有限公司。橘子皮来自市场购买的橘子。

#### 1.2 生物炭的制备

首先用自来水和去离子水清洗橘子皮,然后在 60°C烘箱中干燥,取出冷却后用破碎机破碎,后经过 研磨过100目筛网,置于试剂瓶保存备用。在500 mL 锥形瓶中,加入10g橘子皮粉与摩尔比为 $Mn^{2+}$ :Fe<sup>2+</sup>: Fe<sup>3+</sup>=0.2:0.8:2的 $MnCl_2$ 、FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O试 剂;再加入150 mL去离子水,充分搅拌混合。逐滴加 入 5 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液并搅拌,调 pH=10(MET-TLER-TOLEDO, PE28),超声(30 °C,40 kHz,新芝 SB-4200DTD)30 min使固体均匀分散,然后将锥形瓶 置于恒温振荡箱(SHZ-C型)中,在25°C和169 r· min<sup>-1</sup>下振荡24h,使固体充分沉积到橘子皮表面。将 固体过滤,用去离子水冲洗固体3次,然后放入鼓风 干燥机(DHG-900型),在70℃下干燥3h。最后,将 干燥后的固体放入刚玉坩埚,再转入管式炉(NBD-T1700X,中国)中,在700℃无氧条件下煅烧2h。氮 气吹扫速度为75 mL·min<sup>-1</sup>,加热速度为5℃·min<sup>-1</sup>。 将制备的改性生物炭分别用1 mol·L<sup>-1</sup>的 HCl和超纯 水冲洗3次,洗掉游离的铁锰化合物和碳碎末,过滤 后置于真空干燥箱(DZF-6020Z型)中,在80℃下干 燥5h,取出研磨后保存备用。

#### 1.3 样品的表征

采用 SEM(FEI·PrismaE,美国)对不同生物炭表 面形貌和元素组成进行分析,采用 FT-IR(Frontierir, USA)和 XRD(RikuUltima IV,日本)分别对生物炭表 面官能团和晶体结构进行分析。在77 K的液氮中, 使用自动比表面积孔隙率计(Novatouch,美国)测定 不同生物炭的比表面积,利用 XPS(日本 AXIS Supra) 对改性生物炭吸附 TC 前后的元素价态进行分析。

#### 1.4 吸附实验

### 1.4.1 吸附动力学实验

向 50 mL离心管中加入浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup>的TC溶 液 40 mL和 0.032 g改性生物炭,置于恒温振荡箱,在 25 ℃下避光以 169 r·min<sup>-1</sup>振荡,分别在 0.25、0.5、1、 2、4、8、16 h和 24 h取出离心管,经 0.45 µm 滤膜过滤, 通过分光光度计在波长 357 nm 处测定滤液中的 TC 浓度。为了评价TC在生物炭上的吸附行为,实验数 据分别采用一级动力学和二级动力学模型拟合,具体 公式如下<sup>128</sup>1:

农业环境科学学报 第42卷第7期

# 1588 IS

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

式中: $q_i$ 为t时刻生物炭对TC的吸附量,mg·g<sup>-1</sup>; $q_e$ 为吸 附平衡时生物炭对TC的吸附量,mg·g<sup>-1</sup>;t为吸附反应 进行的时间,h; $k_1$ 是拟一级动力学的速率常数, $h^{-1}$ ; $k_2$ 是拟二级动力学的速率常数, $h^{-1}$ 。

#### 1.4.2 等温吸附实验

向 50 mL 离心管中加入 40 mL浓度分别为 10、 25、50、100、150、200、250 mg·L<sup>-1</sup>和 300 mg·L<sup>-1</sup>的 TC 溶液,再加入 0.032 g改性生物炭,置于恒温振荡箱 中,在 25 ℃下避光以 169 r·min<sup>-1</sup>振荡 24 h,经0.45 µm 滤膜过滤后用分光光度计在波长 357 nm 处测定溶液 中残留的 TC 浓度。实验数据分别采用 Langmuir、 Freundlich模型进行拟合,其具体公式<sup>[29]</sup>:

$$\frac{C_{\rm e}}{q_{\rm e}} = \frac{C_{\rm e}}{Q_{\rm m}} + \frac{1}{Q_{\rm m}K_{\rm L}} \tag{3}$$

 $q_{\mathrm{e}}=K_{\mathrm{F}}C_{\mathrm{e}}^{n}$ 

式中: $C_e$ 为达到吸附平衡时溶液中的TC浓度,mg·L<sup>-1</sup>; $q_e$ 为达到吸附平衡时生物炭对TC的吸附量,mg·g<sup>-1</sup>; $Q_m$ 为生物炭的理论最大吸附量,mg·g<sup>-1</sup>; $K_L$ 和 $K_F$ 分别是 Langmuir 和 Freundlich 方程中与吸附能力相关的参数,L·mg<sup>-1</sup>和mg·L<sup>1/n</sup>·g<sup>-1</sup>;n为常数,无量纲。

1.4.3 生物炭投加量的影响

向 50 mL离心管中加入浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup>的 TC 溶 液 40 mL,分别加入 0.024、0.032、0.040、0.048、0.056 g 和 0.064 g的改性生物炭,置于恒温振荡箱中,在 25 ℃ 下避光以 169 r·min<sup>-1</sup>振荡 24 h,经 0.45 µm 滤膜过滤, 通过分光光度计测定溶液中残留的 TC 浓度。

1.4.4 溶液初始pH的影响

向 50 mL离心管中加入浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup>的TC溶 液 40 mL,用1 mol·L<sup>-1</sup> HCl或NaOH调节起始pH分别 为 3、5、7、9、11,再加入 0.032 g改性生物炭,置于恒温 振荡箱中,在 25 ℃下避光以 169 r·min<sup>-1</sup>振荡 24 h,经 0.45 µm滤膜过滤,测定滤液中残留的TC浓度。 1.4.5 共存离子对TC吸附的影响

为了考察天然水体中常见离子对TC吸附的影响,本实验选取SO<sup>2+</sup>、NO<sup>5</sup>、NH<sup>1</sup>和腐植酸作为代表性组份。分别配制浓度为100、200、400 mg·L<sup>-1</sup>的SO<sup>2+</sup>、NO<sup>5</sup>、NH<sup>1</sup>和10、20、40 mg·L<sup>-1</sup>的腐植酸(HA)以及50 mg·L<sup>-1</sup>的TC混合溶液,加入0.032 g改性生物炭,置于恒温振荡箱中,在25℃下避光以169 r·min<sup>-1</sup>振荡24 h,经0.45  $\mu$ m滤膜过滤,测定滤液中残留的TC浓度。

#### 1.4.6 吸附剂重复利用实验

吸附剂能否重复利用是评价其实际应用能力的 重要标准。首先,向50 mL离心管中加入浓度为50 mg·L<sup>-1</sup>的TC溶液40 mL,再加入0.032 g改性生物炭, 置于恒温振荡箱中,在25℃下避光以169 r·min<sup>-1</sup>振 荡24 h,经0.45 μm滤膜过滤,测定滤液中残留的TC 浓度。然后,将分离后的生物炭用0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液解吸被其吸附的TC,再用去离子水清洗生物炭至 中性,干燥后,再进行下一次吸附实验。如此循环上述 操作5次。上述所有实验均做了重复实验,并设置有 对照组。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 生物炭的表征

(4)

图1(a)和图1(b)为未改性生物炭的SEM图。从 图中可以明显看出,未改性的生物炭为块状,表面有 很多小凸起,而且表面比较光滑,几乎没有孔隙。图 1(e)显示,原始生物炭主要以C、O元素为主,含有少 量的Ca。而图1(c)和图1(d)显示改性生物炭 (BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)表面覆盖了很多细小的絮状物体,而 且其内部丰富的孔隙结构有助于增加比表面积。这 些絮状物体主要是含Fe和Mn的化合物[图1(f)],且从 图1(g)和图1(h)可看出,Fe、Mn元素均匀分布于生物 炭表面,这表明锰铁氧体成功负载到生物炭表面。

原始生物炭的比表面积很小,仅有 2.86 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。 而 BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的比表面增加到 306.12 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,是改 性前的 107 倍。类似地,BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的总孔体积 (0.151 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>)也比未改性的生物炭(0.001 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>) 显著提高。这与 SEM 观察的结果一致。其原因可能 是由于锰铁氧体的细小金属颗粒负载在生物炭表面, 并形成了多孔结构,从而增加了表面积。这与前人制 备的铁氧体改性生物炭<sup>[30]</sup>、钴镍铁氧体改性生物炭<sup>[31]</sup> 和锰铁氧体改性生物炭<sup>[32]</sup>显著提高材料的比表面积 的结论一致。

不同生物炭的 FT-IR 图(图 2)显示, 原始生物炭 的峰很少, 只在1 625、1 380 cm<sup>-1</sup>和 870 cm<sup>-1</sup>处出现很 小的峰, 分别对应的官能团为 C—C<sup>[33]</sup>、—CH<sup>[34]</sup>和苯衍 生物的面外弯曲振动<sup>[35]</sup>, 可见原始生物炭的表面官能 团很少。相反, BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的 FTIR 图中有更多的 峰, 分别在 3 432、1 625、1 425、1 380、870、560 cm<sup>-1</sup>和 425 cm<sup>-1</sup>处出现强度不同的峰, 表明改性后生物炭表面 出现了更多的官能团。其中, 3 432 cm<sup>-1</sup>对应的官能 团为—OH<sup>[8]</sup>, 1 625 cm<sup>-1</sup>处的峰是由于层间水分子的



图 1 (a)和(b)原始生物炭的 SEM 图(×2 000 倍和×11 000 倍);(c)和(d)锰铁氧体改性生物炭的 SEM 图(×2 000 倍和×5 000 倍); (e)原始生物炭的 EDS 图;(f)锰铁氧体改性生物炭的 EDS 图;(g)锰铁氧体改性生物炭 Fe 元素的 EDS 图; (h)锰铁氧体改性生物炭 Mn 元素的 EDS 图

Figure 1 SEM images of raw biochar(a) and(b); SEM images of manganese ferrite-modified biochar(c) and(d); EDS diagram of raw biochar(e); EDS diagram of manganese ferrite-modified biochar(f); EDS diagram of manganese ferrite modified biochar Fe(g); EDS diagram of manganese ferrite-modified biochar Mn element(h)

变形振动造成的<sup>[36]</sup>,1 425 cm<sup>-1</sup>处对应的是芳香环的 C—C基团的振动<sup>[8]</sup>,1 380 cm<sup>-1</sup>处对应—CH的伸缩振 动<sup>[35]</sup>,870 cm<sup>-1</sup>处可能是苯衍生物的面外弯曲振动<sup>[8]</sup>, 560 cm<sup>-1</sup>处对应 Mn—O的伸缩振动<sup>[37]</sup>,425 cm<sup>-1</sup>处对 应 Fe—O的伸缩振动<sup>[33]</sup>。Mn—O和 Fe—O的出现有 力证明了锰铁氧体成功地负载到了生物炭表面,并且 与生物炭之间产生作用,形成了更丰富的官能团。

XRD的结果如图3所示,通过与标准光谱PDF卡 (C:PDF# 50-0927)对比,原始生物炭在22.9°、36.0°、 43.3°和50.4°处出现4个弱衍射峰,分别对应C(113) (401)(315)(511)晶面,说明其有非晶态石墨碳的特 征,无扩散峰形状<sup>[35]</sup>。与标准光谱PDF卡(CaCO<sub>3</sub>: PDF#83-0577)相比,在29.4°和47.5°处出现两个衍射 峰,分别对应CaCO<sub>3</sub>的(104)(018)晶面,说明原始生 物质中有CaCO<sub>3</sub>。BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在29.6°和56.0°处出 现了2个弱衍射峰,与标准光谱(MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PDF#74-2404)相比,分别对应(220)(333)晶面。在35.0°、 41.7°处出现了2个弱衍射峰,与标准谱(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>PDF# 86-2337)相比,分别对应(201)(131)晶面。XRD的 结果表明,在生成了锰铁氧体的同时,还产生了少量 的锰氧化物。

#### 2.2 吸附效果

#### 2.2.1 吸附动力学

本实验考察了生物炭改性前后吸附TC随时间的 变化情况。由图4(a)可以看出,原始生物炭对TC的



图3 生物炭改性前后的 XRD 图

Figure 3 XRD diagram before and after biochar modification

吸附量小,而且更快达到平衡,在16h左右就达到吸 附平衡,而BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>到24h才基本稳定。24h后, 原始生物炭对TC的吸附量只有8.14 mg  $\cdot$  g<sup>-1</sup>, 而 BC@MnFe2O4的吸附量达到了56.05 mg·g<sup>-1</sup>,是原始生 物炭吸附量的7倍。为了更好地探究 BC@MnFe2O4对 TC的吸附行为,对吸附过程分别采用拟一级、拟二级 吸附动力学方程和颗粒内扩散模型进行拟合。由表 2可看出, 伪二级动力学模型可更好地(R<sup>2</sup>=0.9418) 描述 BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>吸附 TC 的过程, 这表明化学吸附 是 BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>吸附 TC 的主要动力<sup>[34,38]</sup>。颗粒内扩 散模型的拟合参数如表3所示,TC在BC@MnFe2O4上 的吸附可以分为液膜扩散、中孔扩散、微孔扩散3个 阶段(即阶段一、阶段二、阶段三),其中在前30min由 于化学吸附和孔隙结构的物理吸附同时存在,因此 TC被快速吸附,而随着时间的推移,生物炭表面可供 吸附的化学点位逐渐被占据,吸附进入中孔和微孔扩 散阶段,此时吸附量增加缓慢,吸附趋于平衡。 2.2.2 吸附等温线

由图 5 可知,随着 TC 初始浓度的增加,BC@Mn-Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>对 TC 的吸附量也增加。这是因为 TC 的初始浓 度增大,溶液中的 TC 更容易进入吸附材料的孔隙中, 从而增大了 TC 与 BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>表面活性位点的接触 概率。当初始浓度增大到一定值时,由于 BC@Mn-Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的活性点位饱和,吸附达到平衡。

为了进一步探讨 BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 对 TC 的去除机 理,通过 Langmuir 和 Freundlich 模型对实验数据进行 拟合,拟合结果见表4。根据拟合的相关系数,Freundlich 模型( $R^2$ =0.986)更好地拟合了实验结果。这表 明 BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>对 TC 的吸附以多层吸附为主<sup>[39]</sup>。模 型的  $K_F$ 代表吸附剂与吸附质之间的相互作用, $K_F$ 值 越大说明吸附能力越强<sup>[40]</sup>。相比原始生物炭的 $K_F$ , BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的  $K_F$ 显著升高,这说明锰铁氧体改性显 著提高了生物炭与 TC 之间的相互作用。此外,Langmuir 模型( $R^2$ =0.908)也能较好地拟合 BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>吸 附 TC 的过程,最大吸附量为 167.50 mg·g<sup>-1</sup>,比原始生 物炭的 13.21 mg·g<sup>-1</sup>提高了约 12 倍。有较多关于改



图4 两种生物炭的吸附动力学拟合(a)和颗粒内扩散模型(b) Figure 4 Adsorption kinetic fitting(a) and intra-particle diffusion models(b) of two biochars

性生物炭吸附TC的研究,例如:于康等[41]以高锰酸钾和碳酸钾水热改性竹制生物炭的最大吸附量为20.86 mg·g<sup>-1</sup>;骆俊鹏等<sup>[14]</sup>以硝酸改性油菜生物炭的最大吸附量为52.07 mg·g<sup>-1</sup>;王言哲等<sup>[42]</sup>使用铁盐改性板栗壳生物炭的最大吸附量为96.15 mg·g<sup>-1</sup>;张宏

表3 两种生物炭吸附TC的颗粒内扩散模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of intra-particle diffusion model for TC adsorption by two biochars

| r o dasorption by the broondro      |         |              |          |       |  |  |  |  |
|-------------------------------------|---------|--------------|----------|-------|--|--|--|--|
| 材料 Material                         | 阶段 Step | 截距 Intercept | 斜率 Slope | $R^2$ |  |  |  |  |
| BC                                  | 阶段一     | -0.932       | 0.379    | 0.986 |  |  |  |  |
|                                     | 阶段二     | 5.310        | 0.082    | 0.687 |  |  |  |  |
| BC@MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 阶段一     | 30.952       | 1.222    | 0.960 |  |  |  |  |
|                                     | 阶段二     | 33.372       | 0.806    | 0.988 |  |  |  |  |
|                                     | 阶段三     | 43.379       | 0.405    | 0.603 |  |  |  |  |

#### 表2 两种生物炭吸附TC的动力学拟合参数

Table 2 Kinetic fitting parameters of TC adsorption by two biochars

| 材料material                          | 拟一级动力学模型Quasi-first-order kinetic model               |                       |         | 拟二级动力学模型Quasi-second-order kinetic model     |                       |         |
|-------------------------------------|---|-----------------------|---------|--|-----------------------|---------|
|                                     | $q_{\mathrm{el}}/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$ | $k_1/\mathrm{h}^{-1}$ | $R^2$   | $q_{e2}/(\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$ | $k_2/\mathrm{h}^{-1}$ | $R^2$   |
| BC                                  | 8.06  | 0.24                  | 0.994 0 | 9.77   | 0.02                  | 0.987 0 |
| BC@MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 47.86   | 4.01                  | 0.883 6 | 50.94  | 0.11                  | 0.941 8 |



图 5 不同生物炭的吸附等温线

Figure 5 Adsorption isotherms of different biochar

| 表4 吸附等温线的拟合参 | 敎数 |
|--------------|----|
|--------------|----|

| $Table \; 4$ | Fitting | parameters | of a | adsorpt | ion | isotherms |
|--------------|---------|------------|------|---------|-----|-----------|
|--------------|---------|------------|------|---------|-----|-----------|

| 材料 material                         | Langmuir模型                              |   |         | Freundlich模型 |   |         |
|-------------------------------------|---|---|---------|--------------|---|---------|
|                                     | $Q_{\rm m}/({\rm mg}\cdot{\rm g}^{-1})$ | $K_1/(\mathrm{L} \cdot \mathrm{mg}^{-1})$ | $R^2$   | n            | $K_{\rm F}/({\rm L} \cdot {\rm mg}^{-1})$ | $R^2$   |
| BC                                  | 13.21                                   | 0.232 5                                   | 0.840 0 | 5.404 6      | 5.039 1                                   | 0.980 5 |
| BC@MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 167.50                                  | 0.043 2                                   | 0.908 1 | 2.771 5      | 25.110 6                                  | 0.986 2 |

等<sup>[21]</sup>以壳聚糖和FeS改性生物炭的最大吸附量为 183.01 mg·g<sup>-1</sup>。与这些改性方法相比,本研究的改性 方法比较简单,而且可以获得很好的吸附效果,具有 一定的应用前景。

#### 2.2.3 生物炭投加量的影响

为了探究 BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 投加量对 TC 吸附的影 响,分别设置 0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6g·L<sup>-1</sup> 6种投加 量的实验。如图 6 所示,随着 BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 投加量从 0.6g·L<sup>-1</sup>提高至 1.6g·L<sup>-1</sup>,TC 去除率从 78.3% 上升至 96.4%,但其吸附量却从 65.30 mg·g<sup>-1</sup>下降至 30.14 mg·g<sup>-1</sup>。这是因为随吸附剂的增加,其表面积和吸附 点位总量也增加,从而吸附 TC 的绝对量也增加。但 随着吸附剂用量的增加,能达到吸附饱和的吸附剂越 少,单位质量的吸附剂所吸附的 TC 就越少。固体量 越少,虽然其吸附量越高,但是由于量太少,在称量的 时候产生的误差较大。因此,在后续考察其他因素的 影响时,选择最优的投加量为 0.8g·L<sup>-1</sup>。

## 2.2.4 初始pH的影响

溶液 pH不仅会影响生物炭的表面电荷,还会改 变吸附质的形态<sup>[43]</sup>。因此,考察了不同初始 pH 对 BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 吸附 TC 的影响。如图 7(a)所示,总 体上,随溶液 pH 的升高,TC 的去除率逐渐降低。在 pH=3 时,TC 的去除率达到 98%;到初始 pH=5 时,去 除率为 88.3%;但是随着 pH 继续升高到 7 时,去除率 有少量的增加,随后又随pH的升高而显著降低;当 pH=11时,去除率降为79%。图7(b)是TC在不同pH 条件下存在的形态分布,当TC溶液pH<3.3时,溶液 中主要是TCH<sup>3</sup>;3.3<pH<7.7时,主要形态为TCH<sub>2</sub>;溶 液pH介于7.7和9.7之间时,溶液中主要形态为 HTC<sup>-</sup>;当溶液pH>9.7时,溶液中的主要形态为TC<sup>2-</sup>。 从吸附剂表面电荷的角度来分析,当pH呈酸性和中 性时,TC主要以TCH<sup>3</sup>和TCH<sub>2</sub>的形式存在,TC分子中 的氨基或羟基呈正电荷<sup>[44]</sup>,而BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>表面由于





图 6 BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>投加量对TC吸附的影响 Figure 6 Effect of BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dosage on TC adsorption





Figure 7 Effect of initial pH on TC adsorption by BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(a) and the proportion of different species of TC in solution at different pH(b)

锰氧化物的存在带负电荷[20],静电吸附能力增强,促 进了吸附的进行,因此吸附量较高;而随着pH的升 高,TC由强酸性溶液中的阳离子转变为碱性条件下 的阴离子,同时生物炭表面官能团解离,导致表面负 电荷密度增加,此时,TC与复合材料表面之间的排斥 力增大, $\pi-\pi$ 键的作用减弱,从而减少了TC在吸附剂 表面的吸附[45]。

2.2.5 共存离子的影响

天然水体中含有不同的电解质和有机物,这 些物质可能会与TC形成不同的配合物或者螯合 物从而对其吸附产生不同程度的干扰,因此本实 验考察了NO3、SO4-、NH4和腐植酸(HA)4种组份对 BC@MnFe2O4吸附TC的影响,实验结果如图8所示。 由图8可看出,不同浓度的NO3和SO4对TC吸附影 响不显著。随着 NH<sub>4</sub>浓度的增加, BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>对 TC的吸附量增大,因为NH‡水解会产生H<sup>+</sup>而呈弱 酸性,溶液pH从初始的4.23降低至3.98,促使吸附 的进行,因此吸附量也随之增加,这也对应了上述 中pH对吸附效果的影响<sup>[46]</sup>。腐植酸则显著抑制了 改性生物炭对TC的吸附,这是因为腐植酸的分子 尺寸与TC类似,由于排斥作用会影响TC进入生物 炭的孔隙,并且吸附过程中π-π电子供体占主导地 位<sup>[47]</sup>,腐植酸会与TC竞争生物炭表面的吸附点位, 从而降低了改性生物炭对TC的吸附量,这一结论 与汪华等[46]的研究类似。

2.2.6 改性生物炭的循环利用

如图9所示,BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>第一次使用时的吸附 量最大,为54.45 mg·g<sup>-1</sup>。再生后第二次的吸附量下 降为44.05 mg·g<sup>-1</sup>,但第三、四次再生利用时,吸附量 仅下降4 mg·g<sup>-1</sup>左右,吸附能力仍有38.14 mg·g<sup>-1</sup>。当 循环到第五次时,吸附量下降到33.57 mg·g<sup>-1</sup>,为首次

吸附量的61.65%。由此可见, BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>可以再生 循环使用,具有潜在利用价值。

## 2.3 改性生物炭吸附TC的机理探讨











对生物炭反应前后表面的元素种类和价态进行分析。 图 10(a)为 BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>吸附 TC反应前后的全谱,反 应前的谱图中 Mn2p(652.31 eV)和 Fe2p(710.11 eV) 的出现说明锰铁元素负载在生物炭的表面,而反应后 的谱图中 N1s(400.11 eV)的出现则说明了生物炭表 面吸附了 TC。

BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>吸附 TC 前后的 O1s 如图 10(b)所示,反应前 O1s 在 529.8 eV 和 532.8 eV 处分别属于 Mn-O和-C=O,反应后的 O1s 对应的峰发生了偏移,在 529.6 eV 处拟合的峰面积减少,这可能是由于 锰铁氧体表面官能团和TC之间形成了共价键<sup>[48]</sup>。

BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>吸附 TC 前后的 Mn2p 如图 10(c)和 图 10(d)所示,反应前的 Mn2p3/2 在 640.6 eV 处对应 Mn<sup>2+</sup>,在 642.7 eV 处对应 Mn<sup>3+[49]</sup>,在 647.5 eV 处存在一 个卫星峰<sup>[50]</sup>。反应后的 Mn2p3/2 在 640.7、642.74 eV 处分别对应 Mn<sup>2+</sup>和 Mn<sup>3+[48]</sup>,在 644.91 eV 处出现了新 的峰,对应 Mn<sup>4+[51-52]</sup>。由此可见,反应后 Mn<sup>3+</sup>2p3/2 的 峰面积减少,并且生成了新的 Mn<sup>4+</sup>2p3/2 峰,说明锰铁 氧体与 TC 发生的化学反应存在电子转移,这与上述 的化学吸附吻合。

BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>吸附TC前后的Fe<sub>2</sub>p如图10(e)和图10(f)所示。反应前的Fe<sub>2</sub>p3/2在709.58 eV处对应



(a)反应前后全谱;(b)反应前后O1s;(c)反应前的Mn2p;(d)反应后的Mn2p;(e)反应前的Fe2p;(f)反应后的Fe2p。
 (a) Full spectrum before and after reaction;(b) O1s before and after reaction;(c) Mn2p before reaction;(d) Mn2p after reaction;(e) Fe2p before reaction;
 (f) Fe2p after reaction.

图 10 改性生物炭反应前后的 XPS 图谱

Figure 10 XPS spectrum of biochar before and after modification

的是 Fe<sup>2+[50]</sup>,在712.71 eV 对应的是 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[53]</sup>,位于717 eV 处的峰则与 Fe2p3/2 的卫星峰有关<sup>[54]</sup>。而反应 后,结合能降为709.73 eV,同时峰面积减小,表明 部分 Fe<sup>2+</sup>失去电子转化为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。而 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>所对应的峰 位发生-0.02 eV 偏移,结合能变为712.69 eV,这可能 是由于 TC 与铁氧体之间发生了络合反应,形成了络 合物<sup>[55]</sup>。

## 3 结论

(1)本研究通过共沉淀和热解法制得用来吸附水中四环素(TC)的BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,相比于原始生物炭, 锰铁氧体改性可显著提高生物炭的比表面积,增加表 面孔隙,丰富生物炭的表面官能团,从而大幅提升对 TC的吸附效果,最大吸附量由原始生物炭的13.21 mg·g<sup>-1</sup>提升至167.50 mg·g<sup>-1</sup>。

(2)BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>对TC的吸附行为符合二级动力 学模型,说明吸附过程以化学吸附为主,颗粒内扩散 模型拟合为3个阶段,Freundlich模型能更好地拟合吸 附等温线,表明BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>对TC的吸附以多层吸附 为主。

(3)BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>对TC的吸附过程适应更广阔的 pH条件,随初始pH升高,吸附效果逐渐降低。NO<sub>5</sub>和 SO<sup>2</sup>不会对BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>吸附TC产生影响,而NH<sub>4</sub>会 促进吸附。腐植酸会显著抑制TC的吸附,并随其浓 度的升高,抑制作用显著升高。BC@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>展现了 良好的再生和循环使用效果,循环使用5次以后,依 然保留初始吸附量的约61%。XPS结果表明,在吸附 TC的过程中,伴随着Mn和Fe价态的变化,其与TC之 间形成了共价键,从而增强了吸附作用力。

#### 参考文献:

- 曾巧云, 丁丹, 檀笑. 中国农业土壤中四环素类抗生素污染现状及 来源研究进展[J]. 生态环境学报, 2018, 27(9):1774-1782. ZENG Q Y, DING D, TAN X. Research progress on pollution status and sources of tetracycline antibiotic pollution in agricultural soil in China[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 27(9):1774-1782.
- [2]杨晓芳,杨涛,王莹,等.四环素类抗生素污染现状及其环境行为研究进展[J].环境工程,2014,32(2):123-127. YANG X F, YANG T, WANG Y, et al. Research progress on tetracycline antibiotic pollution and its environmental behavior[J]. Environmental Engineering, 2014, 32(2):123-127.
- [3] DING Y, ZHAO J, LIU J, et al. A review of China's municipal solid waste (MSW) and comparison with international regions: management and technologies in treatment and resource utilization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 293:126144.

- [4] 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.
- [5] 兰雄,刘钦,周新涛,等.吸附法脱除废水中四环素的研究进展[J]. 过程工程学报,2022,22(8):989-1000. LAN X, LIU Q, ZHOU X T, et al. Research progress on removal of tetracycline from wastewater by adsorption[J]. *Chinese Journal of Process Engineering*, 2022, 22(8): 989-1000.
- [6] 陈慕华,魏尚,李京润,等.金属有机骨架材料ZIF-67对四环素选择性吸附研究[J]. 工业水处理, 2022, 42(3):76-81. CHEN M H, WEI S, LI J R, et al. Selective adsorption of tetracycline by ZIF-67 of metal - organic framework material[J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(3):76-81.
- [7] 俞向东,周跃菊,杨盛春.有机膨润土负载纳米TiO<sub>2</sub>的制备及其对盐酸土霉素的吸附能力[J].环境工程学报,2017,11(9):5035-5040. YUXD,ZHOUYJ,YANGSC.Preparation of organic benton-ite loaded nano TiO<sub>2</sub> and its adsorption capacity for oxytetracycline hydrochloride[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11 (9):5035-5040.
- [8] CHEN Z, WU Y, HUANG Y, et al. Enhanced adsorption of phosphate on orange peel-based biochar activated by Ca/Zn composite: adsorption efficiency and mechanisms[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 651:129728.
- [9] KAMALI M, APPELS L, KWON E E, et al. Biochar in water and wastewater treatment: a sustainability assessment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420:129946.
- [10] OGINNI O, YAKABOYLU G A, SINGH K, et al. Phosphorus adsorption behaviors of MgO modified biochars derived from waste woody biomass resources[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(2):103723.
- [11] HAO D, CHEN Y, ZHANG Y, et al. Nanocomposites of zero-valent iron@biochar derived from agricultural wastes for adsorptive removal of tetracyclines[J]. *Chemosphere*, 2021, 284:131342.
- [12] APPELS L, BAEYENS J, DEGREVE J, et al. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2008, 34(6):755-781.
- [13] LIANG H, ZHU C, JI S, et al. Magnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/biochar composite prepared in a molten salt medium for antibiotic removal in water[J]. *Biochar*, 2022, 4(1):1-13.
- [14] 骆俊鹏, 方茹, 史娟娟, 等. 硝酸改性油菜生物炭对四环素的吸附 性能研究[J]. 环境科技, 2019, 32(2):17-23. LUO J P, FANG R, SHI J J, et al. Adsorption performance of nitric acid modified rapeseed biochar on tetracycline[J]. Environmental Science and Technology, 2019, 32(2):17-23.
- [15] 徐晋, 马一凡, 姚国庆, 等. KOH 活化小麦秸秆生物炭对废水中四 环素的高效去除[J]. 环境科学, 2022, 43(12):5635-5646. XU J, MA Y F, YAO G Q, et al. Efficient removal of tetracycline from wastewater by KOH-activated wheat straw biochar[J]. Environmental Science, 2022, 43(12):5635-5646.
- [16] 方意龙. 磁性纳米铁锰氧化物改性松木生物炭对水体四环素的吸

#### 2023年7月 林冰峰,等:锰铁氧体改性生物炭对四环素的吸附性能研究

附研究[D]. 长沙:湖南大学, 2019:55-56. FANG Y L. Adsorption of water tetracycline by magnetic nano-iron-manganese oxide modified pine biochar[D]. Changsha:Hunan University, 2019:55-56.

- [17] 陈川,谢磊,况洪海,等. Mn<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>@GS对水中四环素的吸附行为[J].
  水处理技术, 2022, 48(11):102-107. CHEN C, XIE L, KUANG H
  H, et al. Adsorption behavior of tetracycline in water by Mn<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>@GS
  [J]. Technology of Water Treatment, 2022, 48(11):102-107.
- [18] 黄煜恒,周李雯,王思思.过氧化氢改性生物炭对四环素的吸附效 果评价[J]. 能源与环境, 2021(2):96-97. HUANG Y H, ZHOU L W, WANG S S. Evaluation of adsorption effect of hydrogen peroxide modified biochar on tetracycline[J]. *Energy and Environment*, 2021 (2):96-97.
- [19] 刘国成,张新旺,信帅帅,等. CuFeO2改性生物炭对四环素的吸附 特性[J/OL]. 环境科学:1-11[2022-12-30]. DOI: 10.13227/j. hjkx.202209299. LIU G C, ZHANG X W, XIN S S, et al. CuFeO2 adsorption characteristics of tetracycline by modified biochar[J/OL]. *Environmental Science*: 1-11[2022-12-30]. DOI: 10.13227/j. hjkx. 202209299.
- [20] 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 of tetracycline in water by manganese oxide modified biochar[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40(1):194-201.
- [21] 张宏, 朱振亚, 姜英宇, 等. 壳聚糖和 FeS 改性生物炭吸附四环素: 吸附机制与位能分布[J]. 环境科学学报, 2020, 40(12):4306-4317. ZHANG H, ZHU Z Y, JIANG Y Y, et al. Adsorption of tetracycline by chitosan and FeS-modified biochar; adsorption mechanism and potential energy distribution[J]. Journal of Environmental Science, 2020, 40(12):4306-4317.
- [22] REDDY D H K, YUN Y. Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification?[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 315:90–111.
- [23] 邓林, 邹志言, 曾寒轩, 等. 活性炭负载钴铁氧体催化 PMS 降解水 中罗丹明 B[J]. 环境工程学报, 2018, 12(5):1372-1381. DENG L, ZOU Z Y, ZENG H X, et al. Activated carbon-supported cobalt ferrite catalyzed PMS degradation of rhodamine B in water[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(5):1372-1381.
- [24] 郭绍鑫. 纳米铁锰酸生物炭对四环素废水吸附及催化降解研究 [D]. 重庆:重庆大学, 2021:24-25. GUO S X. Study on adsorption and catalytic degradation of tetracycline wastewater by nano-ferromanganic acid biochar[D]. Chongqing: Chongqing University, 2021: 24-25.
- [25] 许晨曦. 锰基非均相类芬顿催化剂的制备及其降解四环素废水的 研究[D]. 呼和浩特:内蒙古大学, 2022:36-37. XU C X. Preparation of manganese-based heterogeneous fenton catalyst and its degradation of tetracycline wastewater[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2022:36-37.
- [26] 陈幸玲. 铁锰氧化物生物炭吸附、钝化镉砷研究[D]. 广州:广东工业大学, 2022:31-32. CHEN X L. Study on adsorption and passivation of cadmium arsenic in iron-manganese oxide biochar[D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology, 2022:31-32.

- [27] 施洁梅, 王耀, 朱丽云, 等. 锰铁氧体/生物炭复合材料的制备及吸附 Cd<sup>2+</sup>性能[J]. 精细化工, 2019, 36(10):2128-2135. SHI J M, WANG Y, ZHU L Y, et al. Preparation and adsorption properties of Cd<sup>2+</sup> of manganese ferrite / biochar composites[J]. *Fine Chemicals*, 2019, 36(10):2128-2135.
- [28] XUE J, WANG H, LI P, et al. Efficient reclaiming phosphate from aqueous solution using waste limestone modified sludge biochar: mechanism and application as soil amendments[J]. Science of the Total Environment, 2021, 799:149454.
- [29] WANG H, LIU Y, IFTHIKAR J, et al. Towards a better understanding on mercury adsorption by magnetic bio-adsorbents with γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from pinewood sawdust derived hydrochar: influence of atmosphere in heat treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 256:269–276.
- [30] 刘翠英,郑今今,宋丽莹,等.纳米Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/生物炭活化过硫酸盐降解盐酸四环素[J].农业环境科学学报,2022,41(5):1058-1066. LIUCY, ZHENGJJ, SONGLY, et al. Degradation of tetracycline hydrochloride by nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/biochar activated persulfate[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(5):1058-1066.
- [31] 牛志睿, 封温俐, 黄华, 等. 钴镍铁氧体-生物炭的制备及对亚甲基 蓝的吸附[J]. 延安大学学报(自然科学版), 2021, 40(3):1-5. NIU Z R, FENG W L, HUANG H, et al. Preparation of cobalt nickel ferrite-biochar and adsorption of methylene blue[J]. Journal of Yan' an University(Natural Science Edition), 2021, 40(3):1-5.
- [32] SUN Y, ZHOU J, LIU D, et al. Enhanced catalytic performance of Cudoped MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic ferrites: tetracycline hydrochloride attacked by superoxide radicals efficiently in a strong alkaline environment[J]. *Chemosphere*, 2022, 297:134154.
- [33] QU J, XU Y, ZHANG X, et al. Ball milling-assisted preparation of Ndoped biochar loaded with ferrous sulfide as persulfate activator for phenol degradation: multiple active sites-triggered radical/non-radical mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 316: 121639.
- [34] WU J, HUANG R, ZHOU Q, et al. Magnetic biochar reduces phosphorus uptake by *Phragmites australis* during heavy metal remediation[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 758; 143643.
- [35] KAYA A, ERTURK K. Structural, spectral and optical properties of rocksalt Al, Mn-doped CdO: experimental and DFT studies[J]. *The European Physical Journal B*, 2019, 92(6):1–6.
- [36] XIAN G, KONG S, LI Q, et al. Synthesis of spinel ferrite MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(M= Co, Cu, Mn, and Zn) for persulfate activation to remove aqueous organics: effects of M-Site metal and synthetic method[J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8:177.
- [37] XIE T, LI H, LIU C, et al. Facile synthesis of magnetic photocatalyst Ag/BiVO<sub>4</sub>/Mn<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and its highly visible-Light-driven photocatalytic activity[J]. *Materials*, 2018, 11(5):810.
- [38] LIN P, LIU H, YIN H, et al. Remediation performance and mechanisms of Cu and Cd contaminated water and soil using Mn/Al-layered double oxide-loaded biochar[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 125:593-602.
- [39] FU D, KURNIAWAN T A, LIN L, et al. Arsenic removal in aqueous solutions using FeS<sub>2</sub>[J]. Journal of Environmental Management, 2021,

286:112246.

- [40] 马烁, 熊双莲, 熊力, 等. 铁改性海泡石吸附镉和砷效果及其影响 因素[J]. 水处理技术, 2019, 45(10):73-77. MA S, XIONG S L, XIONG L, et al. Adsorption effect of iron modified meerschaum sepiolite on cadmium and arsenic and its influencing factors[J]. Technology of Water Treatment, 2019, 45(10):73-77.
- [41] 于康, 陈字昕, 王成宝, 等. 水热竹生物炭对盐酸四环素的吸附性 能研究[J]. 湖州师范学院学报, 2021, 43 (2):54-58. YU K, CHEN Y X, WANG C B, et al. Study on adsorption performance of hydrothermal bamboo biochar on tetracycline hydrochloride[J]. Journal of Huzhou Normal University, 2021, 43(2):54-58.
- [42] 王言哲, 胡磊, 黄宏霞, 等. 磁性板栗壳生物炭的制备及其对盐酸四环素的吸附效果研究[J]. 湖北工程学院学报, 2021, 41(6):12-17. WANG Y Z, HU L, HUANG H X, et al. Preparation of magnetic chestnut shell biochar and its adsorption effect on tetracycline hydro-chloride[J]. Journal of Hubei Institute of Engineering, 2021, 41(6): 12-17.
- [43] REN Z, CHEN F, WANG B, et al. Magnetic biochar from alkali-activated rice straw for removal of rhodamine B from aqueous solution[J]. *Environmental Engineering Research*, 2020, 25(4):536–544.
- [44] FOROUTAN R, PEIGHAMBAEDOUST S J, LATIFI P, et al. Carbon nanotubes/β – cyclodextrin / MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a magnetic nanocomposite powder for tetracycline antibiotic decontamination from different aqueous environments[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6):106344.
- [45] SHAO L, REN Z, ZHANG G, et al. Facile synthesis, characterization of a MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon magnetic composite and its effectiveness in tetracycline removal[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 135(1):16-24.
- [46] 汪华,方程冉,王群,等. 腐植酸对生物炭吸附四环素的影响[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(4):423-428. WANG H, FANG C R, WANG Q, et al. Effect of humic acid on biochar adsorption of tetracy-cline[J]. Environmental Pollution and Control, 2018, 40(4):423-428.
- [47] JUNG C, PHAL N, OH J, et al. Removal of humic and tannic acids by adsorption – coagulation combined systems with activated biochar[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300:808–814.

- [48] HAN X, YANG Y, FAN Y, et al. New approach to enhance Sr-free cathode performance by high-entropy multi-component transition metal coupling[J]. *Ceramics International*, 2021, 47 (12): 17383– 17390.
- [49] CHINNADURAI D, SELVARAJ A R, RAJENDIRAN R, et al. Inhibition of redox behaviors in hierarchically structured manganese cobalt phosphate supercapacitor performance by surface trivalent cations[J]. ACS Omega, 2018, 3(2):1718-1725.
- [50] LI S, TANG J, LIU Q, et al. A novel stabilized carbon-coated nZVI as heterogeneous persulfate catalyst for enhanced degradation of 4-chlorophenol[J]. Environment International, 2020, 138:105639.
- [51] 辛松.改性钙钛矿催化燃烧苯乙烯的稳定性与耐久性研究[D].武汉:华中科技大学,2020:87-88. XIN S. Study on stability and durability of modified perovskite catalytic combustion of styrene[D]. Wuhan:Huazhong University of Science and Technology, 2020:87-88.
- [52] 彭娜, 翟鹏飞, 王景涛, 等. 二氧化锰纳米片改性隔膜在锂硫电池 中的应用[J]. 化工学报, 2020, 71(5):2389-2400. PENG N, ZHAI P F, WANG J T, et al. Application of manganese dioxide nanosheet modified separator in lithium-sulfur battery[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(5):2389-2400.
- [53] 吴鸿伟. 改性生物炭负载纳米零价铁系材料的制备及其对头孢类抗生素的去除机理研究[D]. 徐州:中国矿业大学, 2018:95-96. WUHW. Preparation of modified biochar-supported nano-ZVI ironbased materials and their removal mechanism for cephalosporin antibiotics[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018:95-96.
- [54] LI S, SONG X, KUAI X, et al. A nanoarchitectured Na<sub>6</sub>Fe<sub>5</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>/ CNTs cathode for building a low-cost 3.6 V sodium-ion full battery with superior sodium storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(24):14656-14669.
- [55] 吴庭雯.四环素与含水层中常见铁氧化物矿物的相互作用机理研究[D].北京:中国地质大学(北京),2017:49-50. WUTW. Study on the interaction mechanism between tetracycline and common iron oxide minerals in aquifers[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2017:49-50.