

## KOH改性花生壳生物炭对盐酸四环素的吸附性能及其机理

钟来元, 廖荣骏, 刘付宇杰, 罗章奕

### 引用本文:

钟来元, 廖荣骏, 刘付宇杰, 罗章奕. KOH改性花生壳生物炭对盐酸四环素的吸附性能及其机理[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(9): 2038–2048.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0349>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 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>

#### 高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附研究

蒋子昀, 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>

#### 生物炭基硫酸盐还原菌(SRB)对Cr(VI)的吸附效应及作用机制

朱晓丽, 李雪, 寇志健, 王军强, 尚小清, 陈超

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 866–875 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1156>

#### 改性棕榈树纤维生物质炭的制备及其对溶液中 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附性能分析

温嘉伟, 王辉, 张浩, 姜军

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1088–1096 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1252>

#### 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>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

钟来元, 廖荣骏, 刘付宇杰, 等. KOH改性花生壳生物炭对盐酸四环素的吸附性能及其机理[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(9): 2038–2048.

ZHONG L Y, LIAO R J, LIU F Y J, et al. Adsorption of tetracycline hydrochloride by KOH modified peanut shell biochar and its mechanism[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(9): 2038–2048.

# KOH改性花生壳生物炭对盐酸四环素的吸附性能及其机理

钟来元, 廖荣骏, 刘付宇杰, 罗章奕

(广东海洋大学化学与环境学院, 广东 湛江 524088)

**摘要:**以花生壳为原料, KOH为改性剂, 考察碱改性工艺流程中的参数(热解温度、碱炭比和碱处理方式)对改性生物炭吸附盐酸四环素(TCH)的影响。通过吸附实验, 以原状生物炭(BC600)为对照, 探讨改性工艺参数的变化对吸附性能的影响。对生物炭进行扫描电镜(SEM)、能谱(EDS)、比表面积与孔径分析、傅里叶红外光谱(FTIR)、 $\text{pH}_{\text{pzc}}$ 等表征, 探究生物炭对TCH的吸附机理。结果表明: 碳化温度600℃、碱炭比2:1、使用碱后处理-熔融法制备的改性生物炭(Post-MBC)对TCH去除能力最强。在25℃、 $\text{pH}=4$ 的环境下, 0.1 g的Post-MBC对40 mL  $0.06 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的TCH去除率可达99.07%, Post-MBC对TCH的理论最大吸附量可达 $240.94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (45℃)。Post-MBC的比表面积和微孔体积可达 $863.56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , KOH改性使生物炭的亲水性降低, 表面带有负电荷, 提高了对疏水性污染物和带正电荷污染物的吸附能力。生物炭的动力学模型更符合McKay方程, 三种等温吸附模型的相关系数均较高。改性后的生物炭对TCH的吸附以化学吸附为主导, 吸附过程吸热且自发进行。吸附机理包括孔隙填充作用、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、氢键作用、静电相互作用和疏水相互作用。

**关键词:**花生壳; 生物炭; KOH改性; 盐酸四环素; 吸附机理

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2023)09-2038-11 doi:10.11654/jaes.2023-0349

## Adsorption of tetracycline hydrochloride by KOH modified peanut shell biochar and its mechanism

ZHONG Laiyuan, LIAO Rongjun, LIU Fuyujie, LUO Zhangyi

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

**Abstract:** In this study, peanut shell was used as raw material and KOH as a modifier to investigate the effects of parameters in the process of alkali modification, such as pyrolysis temperature, alkali-carbon ratio, and the alkali treatment procedure, on the adsorption properties of modified biochar to tetracycline hydrochloride (TCH). The adsorption experiments were carried out using pristine biochar (BC600) as a control, and the effect of parameter changes in the process of modification on adsorption performance was studied. The biochar was characterized by SEM, EDS, specific surface area and pore size analysis, FTIR, and  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  to unravel the adsorption mechanism of TCH by biochar. The results showed that modified biochar (Post-MBC) prepared by alkali post-treating-melting method at 600℃ with alkali-carbon ratio of 2:1 exhibited excellent TCH removal capacity. The removal rate of TCH in 40 mL solution of  $0.06 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  reached 99.07% using 0.1 g Post-MBC at 25℃ and pH of 4. The theoretical maximum adsorption capacity of Post-MBC to TCH reached  $240.94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (45℃). The specific surface area and total micropore volume of Post-MBC reached  $863.56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  and  $0.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively. The hydrophilicity of biochar modified by KOH was reduced, and the biochar carried negative charges on its surface. Consequently, its adsorption capacity was improved for hydrophobic and positively charged pollutants. The kinetic model of biochar accords with the McKay

收稿日期: 2023-05-06 录用日期: 2023-06-20

作者简介: 钟来元(1966—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为环境污染治理修复。E-mail: zhly66@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(41371316); 广东海洋大学大学生创新创业训练计划项目(S202210566072)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41371316); Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students of Guangdong Ocean University(S202210566072)

equation, and the fitting results of Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherm models showed that all three models had high correlation coefficients. Chemisorption was the primary adsorption mode of modified biochar removing TCH, and the adsorption process was endothermic and spontaneous. The adsorption mechanism of modified biochar included pore filling,  $\pi$ - $\pi$  interaction, hydrogen bonding, electrostatic interaction, and hydrophobic interaction.

**Keywords:** peanut shell; biochar; alkali treatment; tetracycline hydrochloride; adsorption mechanism

四环素类抗生素作为世界上最常用的抗生素大类之一,在医药医学、动物卫生、养殖和畜牧业等方面被广泛使用,而抗生素类药物在人畜体内的代谢都较低,导致抗生素及其衍生物易以原药和代谢物的形式通过粪便、尿液大量流入环境,造成环境中抗生素污染残留,抗生素污染近年来引起人们的广泛关注<sup>[1-3]</sup>。

目前,水体四环素的去除方法主要包括光降解、化学氧化法、生物修复法、电化学法和吸附法<sup>[4-7]</sup>。因吸附法具有成本低、操作简单、去除效率高等优点而引起广泛关注。常见的吸附剂有沸石、分子筛、树脂、生物炭等。生物炭具有孔隙结构发达、比表面积较大、表面官能团丰富等优点,近年来被广泛用于去除土壤和水体中的重金属和有机物污染。但由于原状生物炭对污染物的吸附性能有限,需要对其进行改性来提升其吸附性能。KOH是常用的生物炭改性剂,可以有效增加生物炭的比表面积并丰富生物炭的孔隙结构。徐晋等<sup>[8]</sup>研究了KOH改性小麦秸秆生物炭对四环素的吸附,发现KOH改性生物炭的比表面积从 $53.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 提升到 $996.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,对四环素的吸附量从 $93.65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 提升到 $307.81 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (吸附温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )。熊青月等<sup>[9]</sup>研究了KOH改性花生壳生物炭对四环素的吸附,发现KOH改性花生壳生物炭的比表面积从 $234.06 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 提升到 $1\ 270.68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,对四环素的吸附量可达 $130.64 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (吸附温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )。Dongle等<sup>[10]</sup>研究了KOH改性柚子皮生物炭对四环素的吸附,发现改性后的生物炭比表面积从 $27.50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $2\ 457.37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,对四环素的最大吸附量达到 $401.61 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (吸附温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )。相关研究表明KOH改性可以极大程度地提升生物炭的比表面积和对四环素的吸附效果。近年来研究生物炭吸附抗生素多集中于研究吸附机理或改性剂类型、生物炭投加量、反应环境pH等对生物炭吸附性能的影响,而改性工艺流程中热解次数、碱熔融法和碱浸渍法改性等参数的改变对生物炭吸附性能影响的研究较少,对生物炭改性工艺流程设计和选择缺少更详细的指导。

因此,为探究KOH改性过程中熔融法和浸渍法以及碱前处理和碱后处理等碱处理方式对生物炭吸

附性能的影响,本研究以盐酸四环素(TCH)为目标污染物,花生壳为原料,KOH为改性剂,考察热解温度、碱炭比、碱处理方式(碱前处理熔融法、碱后处理浸渍法、碱后处理熔融法)对生物炭吸附性能的影响,探寻改性工艺流程的优化方式。通过SEM、EDS、FTIR等多种表征手段并结合吸附动力学、吸附等温线和吸附热力学实验分析改性生物炭对TCH的吸附机理,为花生壳的再利用和碱改性工艺优化方案提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

盐酸四环素(TCH,  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_8$ ,纯度为USP级),购自上海麦克林生化科技有限公司。KOH、HCl均为分析纯,购自广东光华科技股份有限公司。实验室用水为去离子水。

### 1.2 生物炭制备及改性方法

100目花生壳粉购自联丰农产品深加工有限公司,采用限氧(通氮气)热解的方式制备生物炭及改性生物炭。称取干燥的原料于坩埚中,移入马弗炉后以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率加热到 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 后保温2 h。待其自然冷却至室温,取出后用研钵分散并过100目筛。

碱前处理-熔融法制备的改性生物炭(Per-MBC)制备:精密称量一定量的花生壳粉与KOH于烧杯中混合,加入一定体积的去离子水搅拌(质量体积比,花生壳粉:KOH:水=1:2:25),于超声波清洗机上超声30 min后于阴凉处静置6 h,随后放入烘箱中于 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热烘干24 h。将烘干后的花生壳粉-KOH混合物放入坩埚,置于马弗炉中以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保温2 h。自然冷却至室温后用去离子水洗涤至中性,烘干后用研钵研磨过100目筛,即得Per-MBC。

碱后处理-熔融法制备的改性生物炭(Post-MBC)制备:精密称量一定量过100目筛的花生壳生物炭(BC600)与KOH于烧杯中混合均匀,加入一定体积的去离子水搅拌(质量体积比,花生壳生物炭:KOH:水=1:2:25),于超声波清洗机上超声30 min后于阴凉处静置6 h。随后放入烘箱中于 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热烘

干24 h。将烘干后的花生壳生物炭-KOH混合物移入坩埚,置于马弗炉中以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保温2 h。自然冷却至室温后用去离子水洗涤至中性,烘干后用研钵研磨过100目筛,即得Post-MBC。

碱后处理-浸渍法制备的改性生物炭(Post-SBC)制备:精密称量一定量的花生壳生物炭(BC600)与KOH于烧杯中,加入一定体积的去离子水搅拌(质量体积比,花生壳生物炭:KOH:水=1:2:25),于超声波清洗机上超声30 min后于阴凉处静置6 h。随后放入烘箱中于 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热烘干24 h,用去离子水洗涤至中性,烘干后用研钵研磨过100目筛,即得Post-SBC。

### 1.3 生物炭的表征

通过蔡司超高分辨场发射扫描电镜(蔡司MERLIN Compact,德国蔡司)分析生物炭表面形貌特征;通过全自动比表面与孔隙度分析仪(MICROMERITICS ASAP 2460,美国Micromeritics)测定生物炭表面参数;通过傅里叶红外光谱仪(TENSOR27,德国Bruker)对其表面官能团进行表征;通过Zeta电位与粒度仪(NanoBrook 173Plus,美国Brookhaven)对生物炭的Zeta电位进行表征。

### 1.4 制备工艺对吸附性能的影响

#### 1.4.1 热解温度对吸附的影响

精密称量0.100 g不同温度(300、400、500、600、700 $^{\circ}\text{C}$ )下热解制得的花生壳生物炭(BC300、BC400、BC500、BC600、BC700),同时称量0.100 g花生壳粉作为对比。将其置于装有40 mL  $0.06\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  TCH的离心管中。设置未添加生物炭并含有40 mL  $0.06\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  TCH的离心管和添加生物炭并含有40 mL去离子水的离心管为空白对照,去除生物炭释放溶解性有机质(DOM)对实验的影响,设置平行和重复实验。控制环境温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,溶液 $\text{pH}=4.00$ 。将离心管置于控速振荡器上,转速为 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,吸附24 h。

#### 1.4.2 碱炭比对吸附的影响

采用Post-SBC方法制备改性生物炭,设置不同碱炭比(1:3、1:2、1:1、2:1、3:1)制备改性生物炭。随后精密称量0.100 g Post-SBC将其置于装有40 mL  $0.06\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  TCH的离心管中。设置未添加生物炭并含有40 mL  $0.06\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  TCH的离心管和添加生物炭并含有40 mL去离子水的离心管为空白对照,去除生物炭释放DOM对实验的影响,设置平行和重复实验。控制环境温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,溶液 $\text{pH}=4.00$ 。将离心管置于控速振荡器上,转速为 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,吸附24 h。

### 1.4.3 碱处理方式对吸附的影响

精密称量0.100 g改性生物炭Pre-MBC、Post-MBC、Post-SBC,同时称量0.100 g生物炭BC600作为对比,将其置于装有40 mL  $0.06\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  TCH的离心管中。设置未添加生物炭并含有40 mL  $0.06\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  TCH的离心管和添加生物炭并含有40 mL去离子水的离心管为空白对照,去除生物炭释放DOM对实验的影响,设置平行和重复实验。控制环境温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,溶液 $\text{pH}=4.00$ 。将离心管置于控速振荡器上,转速为 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,吸附24 h。

### 1.5 吸附动力学实验

精密称量0.100 g生物炭BC600和Post-MBC,按照反应时间(5、15、30、45、60、90、120、150、180、240、300、360、420、480 min)将其置于含有40 mL  $0.06\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  TCH的离心管中。设置未添加生物炭并含有40 mL  $0.06\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  TCH的离心管和添加生物炭并含有40 mL去离子水的离心管为空白对照,去除生物炭释放DOM对实验的影响,设置平行和重复实验。控制环境温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,溶液 $\text{pH}=4.00$ 。将离心管置于控速振荡器上,转速为 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,于各设定的时间点测定溶液吸光度。

### 1.6 吸附等温线实验

精密称量0.100 g BC600和Post-MBC于含有40 mL不同浓度(0.04、0.05、0.06、0.07、0.08  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) TCH的离心管中。未添加吸附剂的离心管和含有吸附剂未添加TCH的离心管为空白对照,设置平行和重复实验,溶液 $\text{pH}=4.00$ 。将离心管置于控速振荡器上,转速为 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,在不同环境温度(25、35、45 $^{\circ}\text{C}$ )下吸附24 h。

### 1.7 数据处理与分析

TCH的测定:用带有针式过滤器(PES材质,孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ )的一次性注射器抽取溶液(由对照实验得出,PES滤材未对TCH产生吸附截留),通过紫外分光光度计(UV-1100,MAPADA)于356 nm下测定吸光度。实验数据使用Excel 2019整理,用Origin 2021进行分析。

生物炭对盐酸四环素的吸附量(公式1)和去除率(公式2)计算公式为:

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

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

式中: $q_t$ 为 $t$ 时刻生物炭的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $C_0$ 为TCH的

初始浓度,  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ;  $C_t$  为  $t$  时刻溶液中 TCH 的浓度,  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ;  $V$  为 TC 溶液的体积,  $\text{mL}$ ;  $m$  为生物炭质量,  $\text{g}$ 。

吸附动力学曲线采用准一级动力学 Langergren 模型(公式 3)、准二级动力学 McKay 模型(公式 4)、Elovich 模型(公式 5)拟合:

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

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

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (5)$$

式中:  $q_e$  和  $q_t$  分别为平衡时和  $t$  (min) 时刻生物炭的吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $k_1$  和  $k_2$  分别为准一级准二级、颗粒内扩散模型的速率常数,  $\text{min}^{-1}$ 、 $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ ; Elovich 方程中  $\alpha$  为化学吸附速率常数,  $\beta$  为表面覆盖度吸附常数。

吸附等温线曲线采用 Langmuir 模型(公式 6)、Freundlich 模型(公式 7)和 Temkin 模型(公式 8)拟合:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (8)$$

式中:  $q_m$  为与吸附容量相关的最大吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $K_L$  为吸附能对应的 Langmuir 常数,  $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ;  $K_F$  和  $n$  分别是与吸附量和强度有关的 Freundlich 常数,  $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/n}$ ;  $K_T$  为 Temkin 模型平衡结合常数,  $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $b$  为 Temkin 模型常数;  $R$  为理想气体常数,  $T$  为热力学温度,  $\text{K}$ 。

生物炭对 TCH 的吸附热力学参数由下式计算<sup>[11-12]</sup>:

$$\ln K = \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (10)$$

式中:  $K$  为 Langmuir 方程常数;  $T$  为热力学温度,  $\text{K}$ ;  $R$  为理想气体常数;  $\Delta H^\circ$  为焓变,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta S^\circ$  为熵变,  $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ;  $\Delta G^\circ$  为吉布斯自由能变,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 制备工艺对生物炭吸附性能的影响

热解温度对生物炭吸附性能的影响见图 1(a): 碳化温度的升高可以增加生物炭表面的含氧官能团数量和密度, 使生物炭的芳香化程度升高, 与南志江等<sup>[13]</sup>的研究结果一致; 但过高的温度容易使生物炭中的有机组分分解, 生物炭无机化程度升高, 吸附性能降低。生物炭在较低温度时热解释放部分物理吸附水、二氧化碳等; 热解温度升高, 芳香烃类组分占比逐

渐增大, 生物炭的芳香化程度增强<sup>[14]</sup>; 热解温度达到一个转折点后, 生物炭中含有弱键的组分逐渐分解挥发, 生物炭开始向无机炭转变。从图 1(a)可知, 热解温度对生物炭吸附性能的影响转折点在  $600\text{ }^\circ\text{C}$ 。

碱炭比和碱处理方式对改性生物炭吸附的影响见图 1(b)和图 1(c): 碱改性的主要机制是碱与生物炭的 C 结构或其表面的官能团发生化学反应, 进而对生物炭的孔隙结构和官能团数量类型发生改变, 从而对生物炭的吸附性能产生影响。

常温下碱与生物炭的反应较缓慢, 主要与生物炭表面的官能团发生反应, 而高温环境下碱处于熔融态, 与生物炭的 C 结构和官能团的反应能够快速进行。KOH 改性主要通过碱与 C 结构反应产生蚀刻作用, 使生物炭表面变得粗糙且出现更多孔隙; 碱与官能团 ( $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COH}$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_3$  等) 发生反应生成二氧化碳、氢气、甲烷等气体, 改变生物炭表面官能团比例的同时, 气体在逸出过程中打通细小孔隙形成孔隙或扩大孔隙。高浓度的碱对生物炭结构的腐蚀程度加剧, 会使孔隙结构过大而降低吸附性能<sup>[15]</sup>; 碱与生物炭表面官能团的过度反应可能会使生物炭表面官能团的比例失衡, 不利于生物炭通过氢键作用、化学反应等方式吸附抗生素。

本研究考察碱炭比和碱处理方式<sup>[16]</sup>(碱前处理熔融法、碱后处理熔融法、碱后处理浸渍法)对生物炭吸附性能的影响, 实验中  $0.1\text{ g}$  的 Post-MBC 对  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=4$ ,  $40\text{ mL}$  初始浓度为  $0.06\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  的 TCH 去除率可达  $99.07\%$ 。结果表明具有优良吸附性能的改性生物炭是  $600\text{ }^\circ\text{C}$  热解, 碱炭比 2:1、采用碱后处理熔融法改性的 Post-MBC; 而若考虑改性工艺中的经济成本, 吸附性能略逊于 Post-MBC 的碱后处理浸渍法改性生物炭 Post-SBC 更具有实际应用价值。

### 2.2 生物炭表征结果

#### 2.2.1 生物炭扫描电镜和能谱分析

BC600 和 Post-MBC 在  $10\text{ }\mu\text{m}$  的表观形貌差异如图 2 所示。从图 2(a)和图 2(b)可以看出, 改性前 BC600 表面较光滑且以较大孔隙为主, 改性后 Post-MBC 表面粗糙, 小孔隙的比例明显增多, 证实了 KOH 的蚀刻作用以及碱与生物炭表面官能团的反应对生物炭孔隙结构及表面形貌产生影响。BC600 和 Post-MBC 吸附 TCH 后生物炭孔隙以及表面负载微粒明显增多, 且后者较前者负载的微粒更多, 说明优良的孔隙结构和较大的比表面积(表 2)可以促进生物炭对小分子物质的吸附。SEM 结果表明 KOH 改性能显著

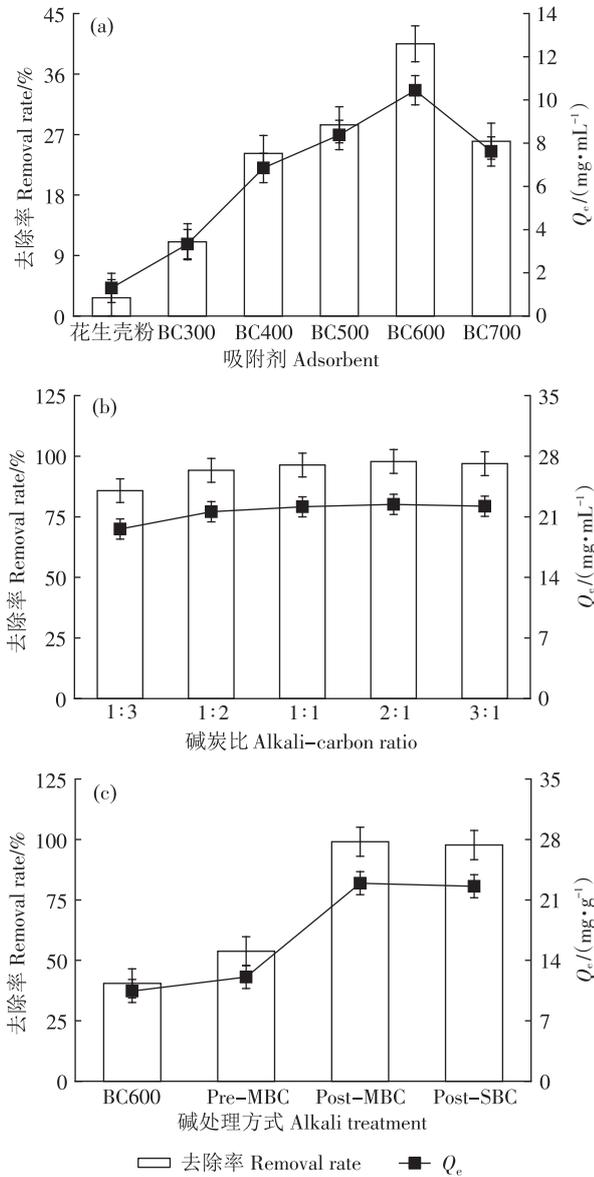


图1 热解温度(a)、碱碳比(b)、碱处理方式(c)对生物炭吸附性能的影响

Figure 1 Effects of pyrolysis temperature(a), alkali carbon ratio (b) and alkali treatment method(c) on the adsorption performance of biochar

改善原始生物炭BC600的表面形貌和孔隙。

表1为生物炭表面C、O元素EDS分析结果。KOH改性使生物炭表面C、O元素组成和O/C比发生明显变化。KOH与生物炭表面官能团发生反应,使改性后C元素含量升高而O元素含量降低。吸附TCH后生物炭的C含量均略有降低而O含量均略有提升,可能是由TCH负载在生物炭表面引起的。O/C值可表示生物炭的亲疏水性<sup>[17]</sup>,EDS结果表明,KOH改性能够使生物炭的疏水性增强。

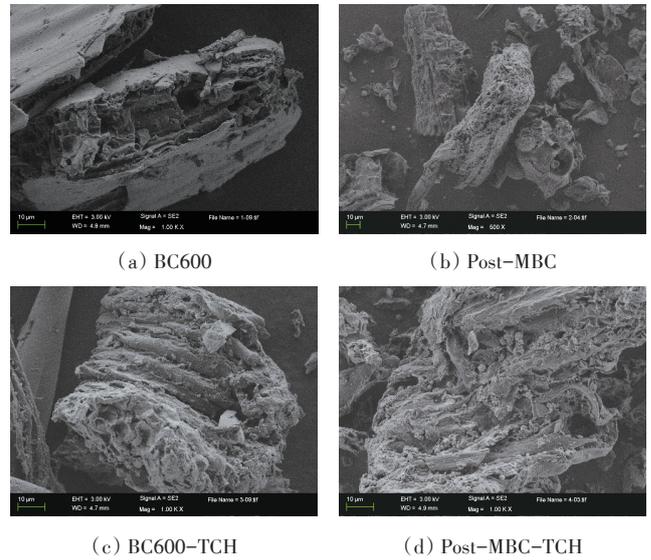


图2 BC600和Post-MBC吸附TCH前后的SEM图

Figure 2 SEM of BC600 and Post-MBC before and after absorption of TCH

表1 BC600和Post-MBC吸附TCH前后表面元素原子百分比  
Table 1 Atomic percentage of surface elements on BC600 and Post-MBC before and after adsorbed of TCH

样品 Sample	at%		O/C
	C	O	
BC600	58.73	31.85	0.54
Post-MBC	89.75	9.41	0.10
BC600-TCH	41.49	36.51	0.88
Post-MBC-TCH	87.62	11.75	0.13

### 2.2.2 BET及孔径分析

采用N<sub>2</sub>吸附-脱附法研究生物炭(BC600)及改性生物炭(Post-MBC)的多孔结构。根据IUPAC分类,由图3(a)可知BC600主要具有II型的特征,Post-MBC具有I型和IV型特征。在 $p/p_0=0$ 处两条曲线均急剧上升,到 $p/p_0<0.8$ 时两条曲线均呈现稳定或缓慢上升的趋势, $p/p_0>0.8$ 后两条曲线均有上升趋势,说明存在一定的大孔结构<sup>[18]</sup>。在低 $p/p_0$ 区,Post-MBC的吸附量很高,说明其存在丰富的微孔结构,在高 $p/p_0$ 区,N<sub>2</sub>吸附-脱附曲线没有完全重合,说明BC600和Post-MBC的孔内表面积大于外表面积,在 $p/p_0=0.4$ 时,出现回滞环,表明材料存在许多介孔<sup>[19]</sup>。两条曲线均存在回滞环,Post-MBC的回滞环是H3型,BC600的回滞环是H4型。H3型回滞环表明Post-MBC的孔隙结构以裂缝、楔形、狭缝结构为主,具有颗粒状松散堆积的楔形孔。H4型回滞环多出现在微孔和中孔混合的吸附剂上,可能存在微孔与中孔组成的复合孔<sup>[20]</sup>。

为进一步明确生物炭的孔径大小范围,基于BJH法得到BC600和Post-MBC的孔径分布,见图3(b)。由图可知,两种生物炭的孔径主要分布在40 nm以下并集中于2 nm左右。Post-MBC较BC600在2 nm处的孔体积有明显变化,在2~40 nm上Post-MBC的孔体积峰面积也较BC600有较明显提升。结合生物炭的表面性质参数(表2),BC600和Post-MBC的BET比表面积分别为 $108.984\ 3\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $863.565\ 9\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ;BC600和Post-MBC的平均孔径分别为 $3.101\ 2\ \text{nm}$ 和 $2.630\ 3\ \text{nm}$ ,改性后生物炭的比表面积和孔隙结构有显著改变。

BET及孔径分析结果表明,KOH改性对生物炭孔隙结构的改善十分显著,改性生物炭的比表面积提

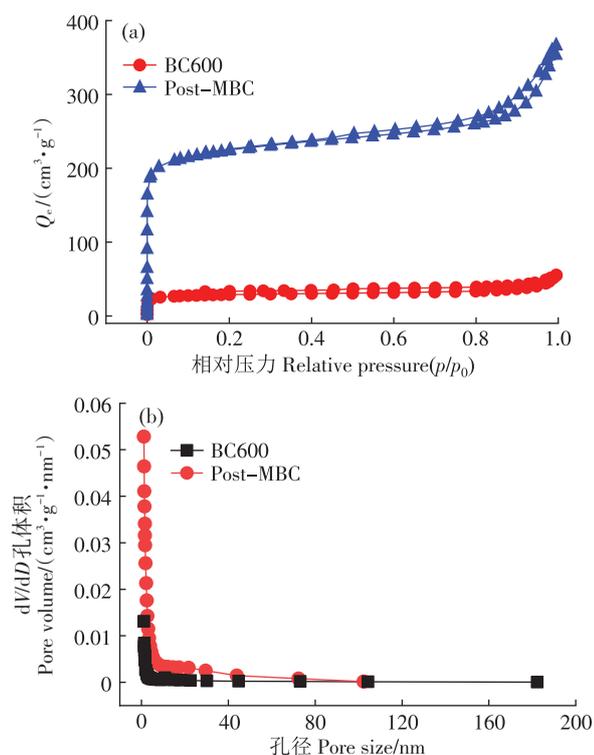


图3 BC600和Post-MBC的 $\text{N}_2$ 吸附-脱附BET模型(a)和孔径分布(b)

Figure 3 (a)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption BET model and (b) Pore size distribution of BC600 and Post-MBC

表2 BC600和Post-MBC的表面性质参数

Table 2 Surface properties of BC600 and Post-MBC

生物炭 Biochar	比表面积 Surface area/ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	总孔体积 Total pore volume/ ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	微孔体积 Micropore volume/( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	平均孔径 Mean pore size/nm
BC600	108.984 3	0.088 4	0.032 4	3.101 2
Post-MBC	863.565 9	0.567 8	0.267 7	2.630 3

高了6.9倍,微孔体积提高了7.26倍,平均孔径下降了0.5 nm左右。

### 2.2.3 零电荷点与Zeta电位分析

将BC600和Post-MBC放入离心管中加入一定量的去离子水(质量体积比,生物炭:水=1:40),在 $150\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下振荡24 h后抽滤测定滤液的pH作为生物炭的pH,BC600和Post-MBC的pH分别为7.13、7.63,呈弱碱性。图4为BC600及Post-MBC的Zeta电位随pH变化的情况,由图可知BC600和Post-MBC的零电荷点( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )分别为2.27和2.42。Post-MBC较BC600的 $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 发生了位移,是由于KOH与生物炭表面官能团的反应产生去质子化作用,改变了生物炭表面的电荷分布所致<sup>[21]</sup>。有研究表明 $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 低于溶液pH时材料表面多带负电荷<sup>[22]</sup>,可知BC600和Post-MBC分别在 $\text{pH}>2.27$ 和 $2.42$ 时带有负电荷。

溶液 $\text{pH}>\text{pH}_{\text{PZC}}$ 时,生物炭表面带有负电荷,可以通过静电作用对带正电荷的污染物吸附去除。TCH有三个 $\text{pK}_a$ ,分别是3.3、7.7和9.7。当溶液中 $\text{pH}<3.3$ 、 $3.3\leq\text{pH}<7.7$ 、 $7.7\leq\text{pH}<9.7$ 、 $9.7\leq\text{pH}$ 的情况下,TC分子的主要形态分别是 $\text{TC}^+$ 阳离子形态、 $\text{TC}^+$ 两性形态、 $\text{TC}^-$ 阴离子形态、 $\text{TC}^{2-}$ 阴离子形态<sup>[23]</sup>,TC的酸性由酚羟基和烯醇羟基决定,碱性由二甲氨基决定。原始TC在水溶液中溶解度较低,实际生产中常常使用TC的盐酸盐TCH。TCH在水环境的溶解度较TC有显著提高,且在 $\text{pH}=4$ 时有较高的溶解度和稳定性。在弱酸性或碱性环境下,TCH容易水解,而 $\text{pH}\leq 4$ 时,环境中过剩的酸能防止TC水解并析出游离碱形成 $\text{TC}^+$ 。本研究控制反应环境 $\text{pH}=4$ 是为了保证TCH有高溶解度和稳定性,使阳离子态 $\text{TC}^+$ 较阴离子态 $\text{TC}^-$ 占多数。

Zeta电位结果表明,BC600及Post-MBC的 $\text{pH}_{\text{PZC}}$

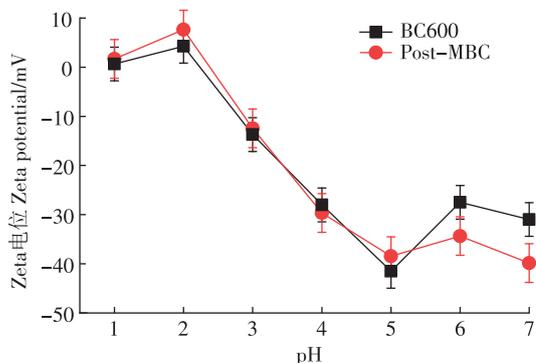


图4 BC600和Post-MBC的Zeta电位随pH变化情况

Figure 4 The changes of Zeta potential of BC600 and Post-MBC with pH value

较低,能在  $\text{pH}_{\text{PZC}} < \text{pH}$  环境下带有负电荷。

### 2.2.4 FTIR 分析

生物炭的傅里叶红外光谱(FTIR)见图5,生物炭表面的官能团种类复杂,数量繁多,结合文献及相关资料<sup>[23-28]</sup>,对生物炭可能存在的官能团和结构进行分析。图中  $3\,419\text{ cm}^{-1}$  处是较明显的一OH伸缩振动峰, $3\,138\text{ cm}^{-1}$  处是烷类C—H伸缩振动峰<sup>[25]</sup>, $2\,362\text{ cm}^{-1}$  处是受到  $\text{CO}_2$  影响产生的吸收峰,芳环C=C骨架振动产生的吸收峰出现在  $1\,608\text{ cm}^{-1}$  处, $1\,400\text{ cm}^{-1}$  处可能是羧酸或含氧有机物的C=O形成的吸收峰,醇类和酚类的C—O峰出现在  $1\,099\text{ cm}^{-1}$  处, $798\text{ cm}^{-1}$  处可能是苯环不同取代情况下的C—H面外弯曲振动峰。由  $3\,138\text{ cm}^{-1}$  处、 $1\,608\text{ cm}^{-1}$  处和  $798\text{ cm}^{-1}$  处存在的吸收峰,推测生物炭结构中存在芳环结构;由  $3\,419$ 、 $1\,400\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰推测生物炭中存在(酚)羟基、羧基。

对比图5(a)和图5(b),可见改性后多数官能团的吸收峰峰面积均有所下降,且部分吸收峰(如C=C峰、C—H峰)变宽,说明在改性过程中KOH与生物炭表面的C结构和羟基等官能团发生了反应,改变了生物炭表面的官能团种类和数量,引起红外谱图中对应吸收峰发生改变,含O官能团的(C—O)峰面积大幅度减小与EDS结果中O元素的变化相符。BC600和Post-MBC均存在芳环结构,芳香基团的C可作为电子供体,与TCH中的烯酮结构产生  $\pi$ - $\pi$ EDA作用<sup>[27]</sup>。

分别对比图5(a)、图5(c)和图5(b)、图5(d),吸附TCH后  $1\,700\sim 600\text{ cm}^{-1}$  的谱图尤其是Post-MBC吸附TCH后较吸附前形成了一个更宽的吸收峰, $1\,400$ 、

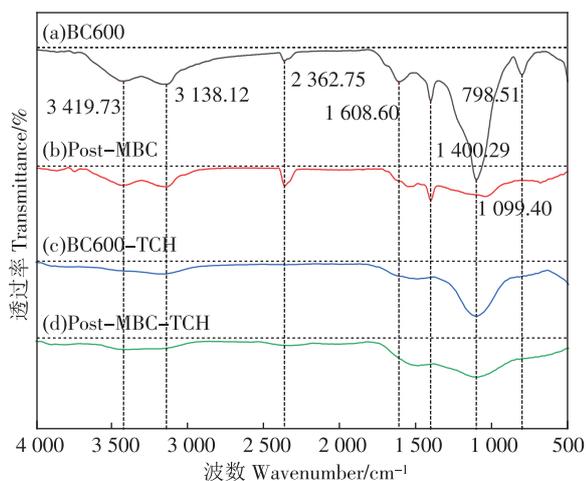


图5 BC600及Post-MBC和吸附TCH后的FTIR图  
Figure 5 FTIR spectra of BC600 and Post-MBC after adsorption of TCH

$798\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰难以单独辨认出,可能是生物炭吸附TCH后受到TCH分子相关官能团影响所致。 $3\,419\text{ cm}^{-1}$  的O—H峰峰面积减少可能是由于生物炭的O—H与TCH分子的氨基、羟基等官能团形成氢键所致<sup>[28]</sup>。由图5(a)、图5(c)谱图可知,吸附TCH后部分官能团(羧基、羟基等)的吸收峰峰面积(O—H峰、C=O等)减少,峰高降低,可能是这些官能团与TCH发生了化学反应所致。而由图5(b)、图5(d)可知,吸附TCH后Post-MBC在  $1\,700\sim 600\text{ cm}^{-1}$  处的峰面积较原炭略大,可能是由于负载在Post-MBC表面的TCH分子较多,TCH分子的官能团对吸收峰的影响高于生物炭的官能团与TCH发生化学反应对吸收峰的影响。

### 2.3 吸附动力学

利用准一级动力学Langergren模型(公式3)、准二级动力学McKay模型(公式4)和Elovich模型(公式5)对BC600和Post-MBC的吸附动力学实验数据进行拟合,吸附动力学模型拟合曲线见图6,动力学参数见表3。吸附初期生物炭表面存在大量的吸附点位,生物炭对TCH的吸附十分迅速,吸附量急剧增大。而随着吸附的进行,生物炭表面的吸附点位逐渐减少,吸附速率缓慢下降,约60 min吸附反应接近平衡。在同等条件下,Post-MBC较BC600对TCH的平衡吸附量提升了3.39倍。比较各模型的相关系数( $R^2$ )可知McKay模型较Langergren模型能更好地说明生物炭吸附TCH的过程,Langergren和McKay模型拟合的 $q_e$ 均与实验中的检测结果较为接近,说明生物炭对TCH的吸附过程不是简单的物理吸附或化学吸附,而是二者的综合体现<sup>[29-30]</sup>。

### 2.4 吸附等温线

图7为BC600和Post-MBC的吸附等温线模型曲

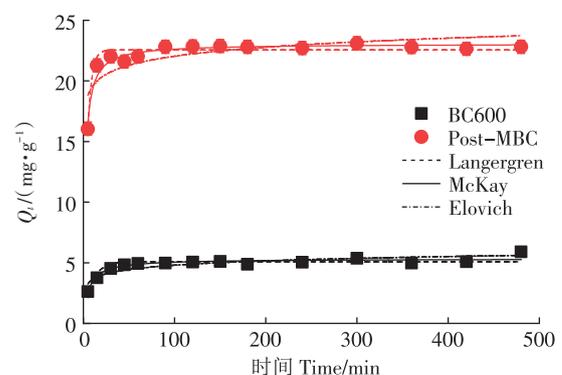


图6 BC600和Post-MBC吸附TCH的动力学拟合曲线  
Figure 6 Fitting curves of TCH adsorption kinetics by BC600 and Post-MBC

表3 生物炭吸附TCH的动力学模型参数

Table 3 Kinetic model parameters of biochar adsorption TCH

生物炭 Biochar	Langergren			McKay			Elovich		
	$R^2$	$k_1/\text{min}^{-1}$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$	$k_2/[\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}]$	$q_f/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$	$\alpha$	$\beta$
BC600	0.827 6	0.108 7	5.082 0	0.912 7	27.670 4	5.319 9	0.793 8	58.007 3	1.943 4
Post-MBC	0.934 9	0.243 7	22.548 6	0.956 7	62.010 5	23.066 7	0.647 4	86.255 9	0.930 3

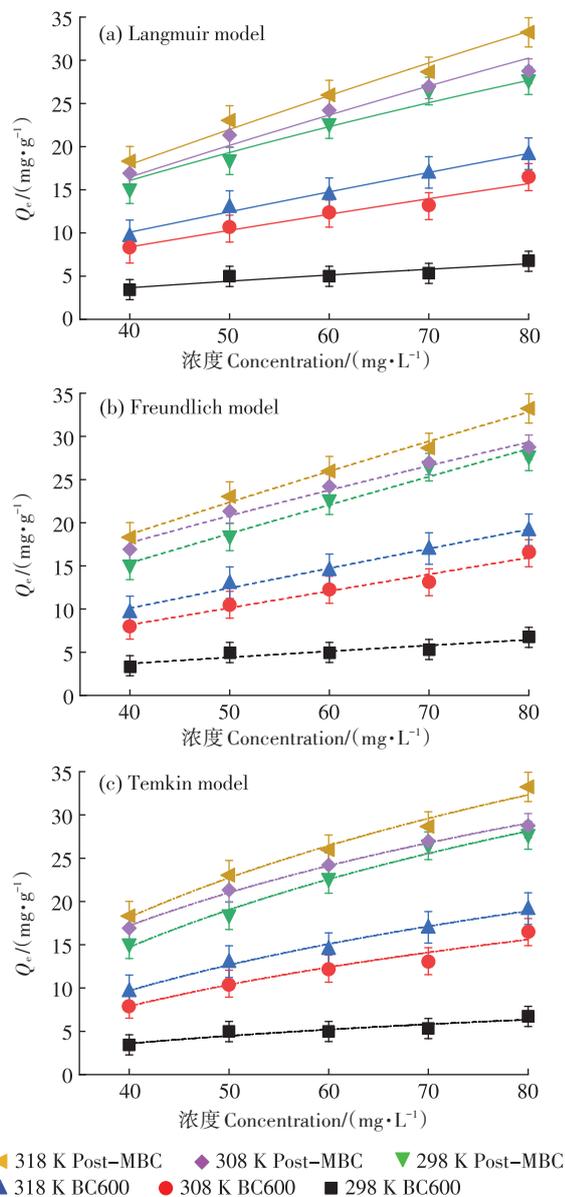


图7 BC600和Post-MBC对TCH的吸附等温线

Figure 7 Adsorption isotherms of TCH of BC600 and Post-MBC

线拟合图。生物炭对TCH去除率过高或过低,以及实验设计的TCH浓度区间使数据分布接近等温线模型的转折处都可能使拟合曲线接近线性。

等温线模型的拟合参数见表4。Langmuir模型假

设吸附是单层的,吸附分子之间没有相互作用。Freundlich模型假设存在多层非理想吸附,吸附活化能分布在不均匀的非均质表面上。对比BC600和Post-MBC的Langmuir模型相关系数和Freundlich模型的相关系数,可知两个模型均能很好地描述生物炭对TCH的吸附平衡规律。表明生物炭对TCH的吸附机理较为复杂,不是单纯的单层吸附或多层吸附,生物炭对TCH的吸附受到多种吸附机理的共同影响<sup>[31]</sup>。Temkin模型多用来描述吸附质与吸附剂之间的强分子作用,如静电作用<sup>[17]</sup>。BC600和Post-MBC拟合Temkin模型的相关系数较高,表明BC600及Post-MBC吸附TCH的过程中存在强静电作用。

生物炭对TCH的理论最大吸附量由Langmuir模型可知,298 K时Post-MBC和BC600的理论最大吸附量 $q_m$ 分别为 $26.61 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $99.35 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,改性炭Post-MBC较原炭BC600的理论最大吸附量提高了2.73倍。Freundlich模型的 $K_F$ 与吸附量和温度呈正相关,说明较高的温度有利于吸附的进行。 $1/n$ 可表示吸附过程进行的难易程度,一般认为其值在0.1~0.5时,吸附容易进行;其值 $>2$ 时,吸附难以进行。由表中数据可知,BC600及Post-MBC对TCH的吸附进行程度适中,随着温度升高, $1/n$ 逐渐减小,结合吸附量的变化,说明反应温度的升高可以提高生物炭对TCH的吸附能力。

Post-MBC较部分文献(如Dongle等<sup>[10]</sup>的研究)改性生物炭的最大吸附量低,与其研究中吸附等温线实验相关参数进行对比,吸附温度的差异较小。本研究采用的初始抗生素浓度和生物炭投加量均远高于Dongle等的研究<sup>[10]</sup>,而最大吸附量低于Dongle等的研究,可能是受到生物炭本身性质的影响。Dongle等<sup>[10]</sup>制备的KOH改性柚子皮生物炭其比表面积可达 $2\,457.37 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,而本研究的KOH改性花生壳生物炭比表面积仅为 $863.56 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。生物炭比表面积差异产生的原因是由于制备工艺参数的不同,同时也与生物质原料本身的成分有关。如生物质原料本身的基本三大素(木质素、纤维素和半纤维素)、蛋白质和脂类的组成不同,

表4 BC600和Post-MBC对TCH的等温吸附参数

Table 4 Isothermal equation parameters of TCH onto BC600 and Post-MBC

生物炭 Biochar	T/K	Langmuir			Freundlich			Temkin		
		R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub> /(mg·g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> /(L·mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	1/n	K <sub>r</sub> /[(mg·g <sup>-1</sup> )(mg·L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup> ]	R <sup>2</sup>	b	K <sub>T</sub> /(L·g <sup>-1</sup> )
BC600	298	0.873 1	26.612 1	0.003 9	0.874 4	1.237 3	0.186 7	0.871 3	622.067 9	0.061 5
	308	0.967 0	125.704 7	0.004 8	0.967 3	1.068 4	0.231 6	0.952 6	230.383 4	0.050 8
	318	0.989 1	201.007 3	0.005 3	0.988 5	1.041 3	0.326 3	0.990 0	199.103 2	0.051 9
Post-MBC	298	0.979 8	99.355 4	0.020 8	0.977 7	1.356 4	0.560 2	0.986 3	127.979 0	0.053 4
	308	0.989 0	186.305 5	0.033 9	0.983 1	1.233 0	0.791 5	0.996 5	149.688 0	0.068 3
	318	0.989 2	240.947 3	0.067 8	0.989 8	1.115 0	0.918 4	0.984 1	129.493 9	0.060 8

在高温热解时和碱改性时受到的影响也会有所差异,这些差异的累积最终使得制备的改性生物炭性质有所不同,从而对生物炭的吸附性能产生影响。

### 2.5 吸附热力学

BC600及Post-MBC对TCH的吸附热力学参数由公式(9)和(10)计算得出,结果见表5。两种生物炭的 $\Delta H^0$ 均为正值,表明吸附过程为吸热反应, $\Delta G^0$ 为负值,表明吸附过程自发,且 $\Delta G^0$ 绝对值随着温度升高而增大,说明温度越高,吸附过程的自发趋势越大。 $\Delta G^0$ 绝对值的变化随温度的改变不明显,说明温度不是影响其吸附的主要因素。研究发现 $\Delta H^0$ 值小于40 kJ·mol<sup>-1</sup>且 $\Delta G^0$ 值在-20~0 kJ·mol<sup>-1</sup>时为物理吸附;化学吸附的 $\Delta H^0$ 值在40~120 kJ·mol<sup>-1</sup>, $\Delta G^0$ 值在-400~-80 kJ·mol<sup>-1</sup>的范围内<sup>[32]</sup>。由表5中数据可知,BC600对TCH的吸附过程倾向于受到物理吸附控制而Post-MBC对TCH的吸附过程倾向于受化学吸附控制。两种生物炭的 $\Delta S^0$ 均>0,表明吸附过程中生物炭与TCH溶液的两相界面自由度增大。

表5 BC600和Post-MBC对TCH的吸附热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters of TCH onto BC600 and Post-MBC

生物炭 Biochar	$\Delta H^0/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0/$ [J·(mol·K) <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^0/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )		
			298.15 K	308.15 K	318.15 K
BC600	13.76	10.10	-2.99	-3.09	-3.19
Post-MBC	50.42	136.11	-40.51	-41.87	-43.23

### 2.6 吸附机理分析

生物炭对抗生素吸附受多方面因素的影响,如生物原料的不同、改性方法和工艺的不同均会对生物炭表面的微观结构和官能团产生影响;不同类型的抗生素的结构特性也不尽相同;pH、温度等环境条件也会影响抗生素的形态以及生物炭表面的性质。有大量研究表明生物炭对抗生素的吸附机理包括孔隙填

充作用、氢键作用、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、静电相互作用、疏水相互作用等<sup>[33-37]</sup>。

Post-MBC具有较高的比表面积和丰富的孔隙结构,表面有较丰富的基团,在pH>2.42时带有负电,本身呈弱碱性,由吸附实验可知其吸附过程和吸附机理较为复杂。综合本研究中的吸附实验和表征结果,推测Post-MBC与TCH之间的主要吸附机理有孔隙填充作用、氢键作用、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、静电相互作用、疏水相互作用。

制备工艺对生物炭吸附TCH的影响体现在制备工艺流程中参数的改变会使生物炭表面形貌、孔隙结构、官能团的种类和数量发生改变,从而使生物炭具有更加优良的吸附性能。丰富的孔隙结构和较大的比表面积能够使孔隙填充作用发生在生物炭对TCH的吸附过程中,溶液中的TCH迅速吸附到生物炭的表面,并向孔隙内扩散。阳离子态的TC<sup>+</sup>在溶液中与带有负电荷的生物炭通过静电引力相互吸引,而Temkin模型的拟合结果也表明生物炭吸附TCH的过程中存在强静电作用。疏水性较强的生物炭和TCH分子上的非极性基团受到水分子的斥力而相互吸引,产生疏水相互作用。生物炭丰富的官能团容易与TCH分子上酚羟基、氨基等官能团形成氢键,形成氢键使得抗生素不易与生物炭分离,可以有效提高生物炭的吸附性能<sup>[38]</sup>。生物炭表面的酸碱官能团与TCH分子中的二甲氨基、羟基等酸碱官能团发生中和反应,从而吸附固定TCH分子。结合FTIR谱图,BC600及Post-MBC存在芳环结构,芳香基团中的C可作为 $\pi$ - $\pi$ 电子供体,TCH的烯酮结构可作为 $\pi$ - $\pi$ 电子受体,生物炭可以通过 $\pi$ - $\pi$ EDA作用吸附TCH<sup>[27]</sup>。

结合吸附实验分析结果,Post-MBC较BC600对TCH的吸附过程是物理吸附和化学吸附的共同作用,受到多种吸附机理的影响。而热力学分析表明,改性生物炭的吸附过程更多地受控于化学吸附而原始生

物炭的吸附过程更多地受控于物理吸附,其原因可能是主导吸附过程的机理发生了变化,由孔隙填充、疏水相互作用、静电相互作用等物理吸附机制占多数转变为生物炭部分官能团通过化学反应吸附TCH的方式占多数。

### 3 结论

(1)碳化温度为600℃、碱炭比2:1、采用KOH后处理熔融法制备的改性生物炭(Post-MBC)在25℃、pH=4的环境下0.1g的Post-MBC对40mL 0.06mg·mL<sup>-1</sup>的盐酸四环素(TCH)去除率可达99.07%,较原状生物炭(BC600)吸附量提升了3.39倍。

(2)KOH后处理熔融法改性能极大程度地增加生物炭的比表面积以及形成更丰富的孔隙结构,Post-MBC的比表面积和微孔体积较BC600分别提高了6.9倍和7.26倍。

(3)改性后的生物炭疏水性增强,零电荷点为2.42,使其在pH>2.42的情况下带有负电。KOH改性使Post-MBC对TCH的吸附机制受到化学反应的影响更大,等温吸附模型拟合结果均较好,吸附TCH的过程较为复杂,存在多种因素的影响。吸附过程吸热且自发进行。对TCH的吸附机理包括孔隙填充作用、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、氢键作用、静电相互作用和疏水相互作用。

#### 参考文献:

[1] 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. LIN J J, LI R X, LIN H, et al. Pollution characteristics of antibiotics in aquaculture water at home[J]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(3):12-19.

[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] 张小红,陶红,王亚娟,等.银川市农田土壤中四环素类抗生素的污染特征及生态风险评估[J].环境科学,2021,42(10):4933-4941. ZHANG X H, TAO H, WANG Y J, et al. Pollution characteristics and risk assessment of tetracycline antibiotics in farmland soil in Yinchuan[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(10):4933-4941.

[4] CHEN Z F, HE Z P, ZHOU M, et al. *In-situ* synthesis of biochar modified PbMoO<sub>4</sub>: an efficient visible light-driven photocatalyst for tetracycline removal[J]. *Chemosphere*, 2021, 284:131260.

[5] WANG W, GAO M, CAO M B, et al. A series of novel carbohydrate-based carbon adsorbents were synthesized by self-propagating combustion for tetracycline removal[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 332:125059.

[6] 董冰岩,殷平平,李贞栋,等.高压脉冲放电降解废水中的盐酸四环素[J].环境科学与技术,2022,45(7):129-136. DONG B Y, YIN P P, LI Z D, et al. Degradation of tetracycline hydrochloride in wastewater by high-voltage pulse electro-discharge[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 45(7):129-136.

[7] 仇一帆,杨佐毅,宋卫锋,等. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>/AC催化剂的制备及其催化臭氧氧化降解盐酸四环素[J].环境科学学报,2022,42(8):146-155. QIU Y F, YANG Z Y, SONG W F, et al. Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>/AC magnetic catalyst and degradation of tetracycline hydrochloride by catalytic ozonation[J]. *Acta Scientiae Circumstantiate*, 2022, 42(8):146-155.

[8] 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. Effect of KOH activation on the properties of biochar and its adsorption behavior on tetracycline removal from an aqueous solution[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(12):5635-5646.

[9] 熊青月,韩志勇,吴杰,等.改性花生壳生物炭对四环素的吸附性能研究[J].化学与生物工程,2023,40(3):49-57. XIONG Q Y, HAN Z Y, WU J, et al. Adsorption performance of modified peanut shell biochar to tetracycline[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2023, 40(3):49-57.

[10] DONGLE C, HUU H N, WENSHAN G, 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.

[11] TRAN H N, LIMA E C, JUANG R S, et al. Thermodynamic parameters of liquid-phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: a comparison study[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6):106674.

[12] CHEN T, DA T X, MA Y. Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 322:114980.

[13] 南志江,蒋煜峰,毛欢欢,等.玉米秸秆生物炭对灰钙土吸附金霉素的影响[J].环境科学,2021,42(12):5896-5904. NAN Z J, JIANG Y F, MAO H H, et al. Effect of corn stalk biochar on the adsorption of aureomycin from sierozem[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(12):5896-5904.

[14] 刘冲,吴文成,刘晓文,等.制备条件对生物炭特性及修复重金属污染农田土壤影响研究进展[J].土壤,2016,48(4):641-647. LIU C, WU W C, LIU X W, et al. Influence of production conditions on characteristics of biochar and remediation of heavy metals in agriculture soil: a review[J]. *Soils*, 2016, 48(4):641-647.

[15] 孙建财,周丹丹,王薇,等.生物炭改性及其对污染物吸附与降解行为的研究进展[J].环境化学,2021,40(5):1503-1513. SUN J C, ZHOU D D, WANG W, et al. Research progress on modification of biochar and its adsorption and degradation behavior[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(5):1503-1513.

[16] 赵洁,叶志隆,王佳妮,等.改性生物炭固定床对模拟湖库水体中Mn<sup>2+</sup>的吸附[J].环境科学,2022,43(11):4971-4981. ZHAO J, YE Z L, WANG J N, et al. Adsorption of Mn<sup>2+</sup> by modified biochar fixed bed in simulated lakes and reservoir waters[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(11):4971-4981.

- [17] 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.
- [18] 余剑, 丁恒, 张智霖, 等. 改性菱角壳生物炭吸附水中土霉素性能与机理[J]. 中国环境科学, 2021, 41(12): 5688-5700. YU J, DING H, ZHANG Z L, et al. Sorption characteristics and mechanism of oxytetracycline in water by modified biochar derived from chestnut shell[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(12): 5688-5700.
- [19] 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]. *Chin J Process Eng*, 2021, 21(7): 794-806.
- [20] 彭章, 龚香宜, 熊武芳, 等. 改性生物炭对萘的吸附效果与机理[J]. 生态与农村环境学报, 2021, 37(8): 1080-1088. PENG Z, GONG X Y, XIONG W F, et al. Effect and the mechanism of modified biochar on adsorption of naphthalene[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2021, 37(8): 1080-1088.
- [21] 宋香琳, 李亚科, 李栋, 等. 花生壳生物炭的改性及其吸附  $Pb^{2+}$  性能研究[J]. 生物质化学工程, 2022, 56(6): 43-50. SONG X L, LI Y K, LI D, et al. Modification of peanut shell biochar and its adsorption properties of  $Pb^{2+}$ [J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2022, 56(6): 43-50.
- [22] MILAN K, MARIJA S, JELENA P, et al. Influence of alginate encapsulation on point of zero charge ( $pH_{pzc}$ ) and thermodynamic properties of the natural and  $Fe(III)$ -modified zeolite[J]. *Procedia Manufacturing*, 2019, 32: 286-293.
- [23] GANESH K P, SHAMIK C, RAJASEKHAR B. Hydrothermal conversion of urban food waste to chars for removal of textile dyes from contaminated waters[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 161: 310-319.
- [24] 范世锁, 刘文浦, 王锦涛, 等. 茶渣生物炭制备及其对溶液中四环素的去除特性[J]. 环境科学, 2020, 41(3): 1308-1318. FAN S S, LIU W P, WANG J T, et al. Preparation of tea waste biochar and its application in tetracycline removal from aqueous solution[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(3): 1308-1318.
- [25] LEON V B DE, NEGREIROS B A F DE, BRUSAMARELLO C Z, et al. Artificial neural network for prediction of color adsorption from an industrial textile effluent using modified sugarcane bagasse: characterization, kinetics and isotherm studies[J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2020, 14: 100387.
- [26] 蔡思颖, 张伟军, 陈康, 等. 中药渣生物炭的制备及其对水中四环素的吸附特性研究[J]. 安全与环境工程, 2022, 29(3): 178-186. CAI S Y, ZHANG W J, CHEN K, et al. Preparation of Chinese medicine wastes biochar and its adsorption characteristics to tetracycline in water[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2022, 29(3): 178-186.
- [27] 王宇航, 俞伟, 赵思钰, 等. 改性生物炭对水环境中抗生素类药物的吸附研究进展[J]. 环境工程, 2021, 39(12): 91-99, 134. WANG Y H, YU W, ZHAO S Y, et al. Adsorption of antibiotic drugs in water environment by modified biochar: a review[J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(12): 91-99, 134.
- [28] MUHAMMAD Z A, YUE R Y, SUN X F, et al. Enhanced removal of ciprofloxacin using humic acid modified hydrogel beads[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 543: 76-83.
- [29] 陈友媛, 李培强, 李闲驰, 等. 浒苔生物炭对雨水径流中氨氮的吸附特性及吸附机制[J]. 环境科学, 2021, 42(1): 274-282. CHEN Y Y, LI P Q, LI X C, et al. Effect of enteromorpha prolifera biochar on the adsorption characteristics and adsorption mechanisms of ammonia nitrogen in rainfall runoff[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(1): 274-282.
- [30] 刘总堂, 孙玉凤, 费正皓, 等. 氢氧化钾改性玉米秸秆生物炭对水中土霉素的吸附特性及机制[J/OL]. 环境科学: 1-15[2023-06-06]. <https://doi.org/10.13227/j.hjcx.202302120>. LIU Z T, SUN Y F, FEI Z H, et al. Adsorption performance and mechanism of oxytetracycline in water by KOH modified biochar derived from corn straw[J/OL]. *Environmental Science*, 1-15[2023-06-06]. <https://doi.org/10.13227/j.hjcx.202302120>.
- [31] 吴有龙, 徐嘉龙, 马中青, 等. KOH活化法制备气化稻壳活性炭及其吸附性能[J]. 生物质化学工程, 2021, 55(1): 31-38. WU Y L, XU J L, MA Z Q, et al. Preparation of activated carbon from gasified rice husk char activated by KOH and its adsorption properties[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2021, 55(1): 31-38.
- [32] WOJCIECH K, MALGORZATA A, EWA M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of cationic dyes from aqueous solutions using graphene oxide[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 123: 35-49.
- [33] LIAO X Y, CHEN C, LIANG Z J, et al. Selective adsorption of antibiotics on manganese oxide-loaded biochar and mechanism based on quantitative structure-property relationship model[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 367: 128262.
- [34] 冯丽蓉, 校亮, 袁国栋, 等. 原料和制炭方式对生物炭吸附抗生素的影响[J]. 中国环境科学, 2020, 40(3): 1156-1165. FENG L R, XIAO L, YUAN G D, et al. Biomass feedstocks and carbonization methods affect antibiotic adsorption on biochar[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(3): 1156-1165.
- [35] QIU B B, SHAO Q N, SHI J H, et al. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: modification strategies, mechanisms and challenges[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 300: 121925.
- [36] HAMADEEN H M, ELKHATIB E A. New nanostructured activated biochar for effective removal of antibiotic ciprofloxacin from wastewater: adsorption dynamics and mechanisms[J]. *Environmental Research*, 2022, 210: 112929.
- [37] BARQUILHA C E R, BRAGA MARIA C B. Adsorption of organic and inorganic pollutants onto biochars: challenges, operating conditions, and mechanisms[J]. *Bioresource Technology Reports*, 2021, 15: 100728.
- [38] ZHANG D W, HE Q Q, HU X L, et al. Enhanced adsorption for the removal of tetracycline hydrochloride (TC) using ball-milled biochar derived from crayfish shell[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 615: 126254.

(责任编辑:叶飞)