

一锅法制备复合材料的吸附性能研究

马亚凯, 朱锡锋, 王 储
(中国科学技术大学 工程科学学院, 安徽合肥 230026)

摘 要: 吸附法作为一种简单有效的去除水中残留四环素的方法, 已引起了广泛的关注。生物油重质组分富含酚类、脂类、醛类等含氧官能团和芳构化结构, 这些特性对四环素的吸附效率产生了影响。另外, 生物油重质组分在高温下发生聚合反应, 可以生成一种层状碳, 这种碳前驱体具有优良的性能, 适用于制备多孔碳。金属有机骨架作为一种新型的碳骨架结构材料, 具有高吸附能力、可调孔径和高可逆性, 已成为了吸附研究热点。以生物油重质馏分为碳前驱体, 加入 2-甲基咪唑锌盐和 KOH, 在 800 °C 下采用一锅法合成高性能多孔碳。研究了生物炭对四环素废水的吸附行为。分析了 3 种生物炭的特性。结果表明, HZK-800 的比表面积大于 HK-800, 是 HZ-800 的 7 倍。HZK-800 对四环素的最大吸附量为 464.55 mg/g。此外, HZK-800 在强酸和强碱溶液中仍能保持良好的吸附性能。HZK-800 提供了优于现有生物炭吸附剂材料的显著优点。吸附动力学、吸附等温线和热力学分析表明, HZK-800 的吸附是以化学吸附为主的自发吸热过程。

关键词: 生物油; 金属有机骨架; 生物炭; 四环素; 吸附

中图分类号: TK6; X524 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2025)02-0112-11

Preparation of high performance bio-oil derived carbon by MOF template-alkali activation method

MA Yakai, ZHU Xifeng, WANG Chu

(Department of Thermal Science and Energy Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Adsorption has been widely interested as a simple and efficient method to remove residual tetracycline from water. Bio-oil heavy fractions rich in phenols, lipids, aldehydes, and other oxygen-containing functional groups and aromatized structures affect the adsorption efficiency of tetracycline. The polymerization reaction of the heavy component of bio-oil occurs at high temperatures, which can produce a layered carbon, which is an excellent carbon precursor suitable for the preparation of porous carbon. Metal-organic skeleton as a new type of carbon skeleton structural material with high adsorption capacity, adjustable pore size and high reversibility has become a hot spot of adsorption research. The heavy fraction of bio-oil was used as a carbon precursor, and 2-methylimidazole zinc salt and KOH were added to synthesize high-performance porous carbon at 800 °C using a one-pot method. The adsorption behavior of biochar on tetracycline wastewater was investigated. The characteristics of three types of biochar were analyzed. The results indicated that HZK-800 had a larger specific surface area than the HK-800 and was seven times larger than the HZ-800. HZK-800 showed the maximum adsorption of tetracycline up to 464.55 mg/g. Furthermore, HZK-800 could still maintain excellent adsorption in strong acid and alkali solutions. HZK-800 provided significant advantages over existing biochar adsorbent materials. The adsorption kinetics, adsorption isotherms, and thermodynamic analyses revealed that the adsorption of HZK-800 was a spontaneous heat absorption process, relying mainly on chemisorption.

Key words: bio-oil; ZIF-8; biochar; tetracycline; adsorption

收稿日期: 2023-12-18; 策划编辑: 常明然; 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.23121801

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52306283)

作者简介: 马亚凯(1997—), 男, 河南洛阳人, 博士研究生。E-mail: mayakai@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 王 储(1995—), 男, 辽宁丹东人, 研究员。E-mail: chuwang@ustc.edu.cn

引用格式: 马亚凯, 朱锡锋, 王储. 一锅法制备复合材料的吸附性能研究 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(2): 112-122.

MA Yakai, ZHU Xifeng, WANG Chu. Preparation of high performance bio-oil derived carbon by MOF template-alkali activation method[J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(2): 112-122.



0 引言

四环素是一种较为常用的抗生素,也常作为某些集中化养殖作业中的饲料添加剂^[1]。由于四环素不容易生物降解,如果使用过度,残留的四环素会增加水环境中细菌的耐药性,导致现有药物无法治理多重耐药细菌的泛滥,从而引起水环境中水生生物积累以及生物富集的问题^[2]。因此,清除水环境中的四环素并净化水资源已成为一项紧迫的任务。现有文献中已经有吸附、膜分离、光催化等技术去除四环素,其中吸附法因其效率高,成本低且操作简单而作为常用的处理技术^[3-6]。生物炭作为一种常见的吸附剂,由于其成本低、吸附潜力大、易回收等特点受到广泛的关注。已有研究报道生物炭能够有效的去除不同类型的药物,如抗生素、消炎药等。张宏等^[7]采用 Fe/Zn 改性和 KOH 活化制备了一种全新的生物炭去除四环素,为市政污泥生物炭去除水体中四环素提供了理论依据。KIM 等^[8]分析了不同热解温度下枫叶衍生生物炭的理化性质及其对四环素的吸附性能。但是这些生物炭普遍存在孔隙结构小,活性位点少的问题,导致其吸附性能较差。考虑到吸附剂的对四环素吸附能力取决于其本身的性质,吸附剂的孔隙率是一个关键参数,开发先进的多孔材料成为研究重点^[9]。金属有机骨架(Metal Organic Frameworks, MOF)作为一种新型的碳骨架结构材料,在微观层面具有较高的均匀表面积、高孔隙和稳定的化学性质,引起了极大的关注^[10],使得其成为吸附去除抗生素的理想候选者。李浩天等^[11]将聚丙烯腈作为载体,MOF-808 为吸附主体制备吸附剂,该吸附剂在宽泛的 pH 范围以及高浓度四环素溶液中表现良好的性能。YU 等^[12]通过添加海藻酸钠制备了铝基金属有机骨架/氧化石墨颗粒,并将其用作水基四环素去除的新型吸附剂。结果表明,吸附过程符合准一级动力学模型,最大吸附量为 228 mg/g。

这些研究成功地利用 MOF 材料处理水环境,并展示了显著的吸附效果。然而,由于制备工艺复杂且原材料昂贵等因素,MOF 在水处理领域的应用发展受到了阻碍。因此,寻找一种经济有效的产品与 MOF 合成高性能的生物炭,是推动其工业应用的关键步骤。作为生物质在无氧或缺氧条件下的热解产物,生物油重质组分含有大量酚类、脂类、醛类和其他含氧官能团。其中,含氧官能团和芳构化结构等因素影响四环素的吸附效率^[13-14]。另外,生物油重质组分在高温下发生聚合反应,生成一种层

状碳,是一种优良的碳前驱体,适合制备多孔碳^[15-17]。LUO 等^[18]采用硬模板法,将生物油重质组分通过 NaOH 活化制备高比表面积多孔碳。生物油重质组分由可再生资源生物质热解获得,有着良好的经济价值,将其作为碳前驱体与 MOF 材料结合制备新型生物油衍生炭,既能有效降低生产成本,又能扩大生物油重质组分的应用范围。因此,团队采用生物油重质组分与 2-甲基咪唑锌盐(ZIF-8)结合,加入活化剂 KOH,制备的生物油基炭拥有适当的高孔隙率和良好的吸附效果。在考察生物炭特性的基础上,团队研究了生物炭对四环素废水的吸附行为,吸附性能以及四环素与生物炭的相互作用,为进一步研究四环素的吸附机理和吸附过程的优化奠定了基础。这一策略为有效去除废水中的四环素类抗生素提供了一种独特的复合材料。

1 实验部分

1.1 试剂和材料

生物油重质组分是通过在流化床中在 550 ℃ 下热解稻壳制备的,冷凝温度设定为 105 ℃。ZIF-8 购买自百灵威科技有限公司(中国北京)。四环素购买自麦克林生化科技有限公司(中国上海)。活化剂 KOH 和甲醇等化学试剂均购买自国药化学试剂有限公司(中国上海)。

1.2 生物炭的制备

采用一步碳化-活化法制备重质生物油衍生炭。将生物油重质组分和 ZIF-8 以质量比 2:3 浸渍到 50 mL 甲醇溶剂中,充分的震荡摇匀,然后转移到 80 ℃ 的烘箱中干燥 12 h 去除甲醇溶剂。接着将样品与 KOH 以质量比 1:3 混合均匀,并放置于管式炉内,在氩气气氛下以 5 ℃/min 升温速度加热至 800 ℃ 碳化 2 h。等待样品冷却至室温后,将样品超声震荡 1 h,使用去离子水洗涤样品,随即放置在 105 ℃ 烘箱中干燥 6 h。该样品被命名为 HZK-800。此外,使用相同的程序制备 HK-800 和 HZ-800 作为对照,两种样品分别将生物油重质组分与 KOH 组合以及生物油重质组分与 ZIF-8 组合来合成。

1.3 分析方法

在 Elementary VarioEL-III 元素分析仪上检测样品的 C、H、N 和 O 含量,其中 O 含量通过差值确定。使用 ASAP 2460 在 77 K 下测量样品的 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积和孔径分布。在 D8 ADVANCE A25 X 射线粉末衍射仪上记录 X 射线衍射 (XRD),其中 Cu K α 辐射从 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 操作。769 G 05 激光拉曼光谱仪获得样品的拉曼光谱。进行 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo

ESCALAB 250) 测量和表征样品的表面官能团。通过扫描电子显微镜 (GeminiSEM 450) 获得样品的表面形态。通过 UV-Vis-NIF 分光光度计 (UV-V) (3700, Shimadzu Corporation) 在 357 nm 波长下分析四环素的残留浓度。通过 Zeta 电位分析仪 (Zeta, 马尔文 ZEN 3690) 测试材料的电位。

1.4 吸附实验

在所有的吸附研究中都采用了批量实验。在塑料离心管中, 将 HZ-800、HZK-800 和 HK-800 三种生物炭加入 50 mL 的四环素溶液中。在 150 r/min 的振荡器中吸附一段时间后, 上清液用 0.45 μm 的微孔膜过滤。用紫外分光光度计测吸光度, 根据公式 (1) 计算生物炭的吸附量 Q_t :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \tag{1}$$

式中: t 为吸附时间, min; C_0 为初始四环素的质量浓度, mg/L; C_t 为 t 时间四环素的质量浓度, mg/L; Q_t 为 t 时间吸附的生物炭的量, mg/g; V 为溶液的体积, L, m 为相应吸附剂的重量, g。

为了研究 pH 对吸附剂的影响, 将四环素溶液的 pH 改变为 2、4、6、7、8、10 和 12。由式 (2) 计算吸附的四环素量 Q_e :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{2}$$

式中, Q_e 为平衡吸附容量, mg/g; C_e 为吸附平衡四环素浓度, mg/L。

1.5 模型拟合

将 50 mL 四环素溶液置于塑料离心管中, 加入 5 mg 的 HZK-800, 研究吸附动力学。将离心管置于 25 ℃ 的恒温振荡器中。每隔一段时间, 将上清液通过 0.45 μm 微孔膜过滤用于检测四环素的吸附量。采用准一阶动力模型、准二阶动力模型、Elovich 模型、颗粒内扩散和液膜扩散模型对生物炭吸附四环素溶液的动力学过程进行了拟合。公式如 (3) 一式 (8) 所示:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1t}) \tag{3}$$

$$Q_t = \frac{K_2Q_e^2t}{1 + K_2Q_e t} \tag{4}$$

$$Q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \tag{5}$$

$$Q_t = K_{id}t^{\frac{1}{2}} + C_i \tag{6}$$

$$\ln(1 - F) = K_{fd}t \tag{7}$$

$$F = \frac{Q_t}{Q_e} \tag{8}$$

式中: K_1 和 K_2 分别为准一级和准二级速率常数; a 为化学吸附速率常数; B 为表面覆盖率常数; K_{id} 和 K_{fd} 分别为颗粒内扩散和膜扩散模型的速率常

数, mg/(g · min^{1/2}); C_i , 为颗粒内扩散模型的常数, mg/g。

分别在 25、35 和 45 ℃ 下, 将 1 mg 的 HZK-800 加入 10 mL 四环素溶液 (初始浓度 30-150 mg/L) 中, 研究吸附等温线。用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型对吸附等温线进行了拟合。公式如 (9) 一式 (13) 所示:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \tag{9}$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_1} \tag{10}$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{11}$$

$$Q_e = B \ln a_T + B \ln C_e \tag{12}$$

$$B = \frac{RT}{b_T} \tag{13}$$

式中: Q_m 为最大吸收容量, mg/g; K_L 为朗缪尔吸附常数, L/mg; C_1 为溶液的最高初始浓度; K_F 和 n 为弗罗因迪希吸附常数; a_T 为与最大键能有关的平衡键常数; B 和 b_T 为与吸附热有关的 Temkin 常数; R 是通用气体常数, T 为开尔文温度, K。

利用热力学方程计算了四环素在生物炭上吸附的热力学参数, 如标准自由能 (ΔG^θ)、焓变 (ΔH^θ) 和熵变 (ΔS^θ)。公式如 (14) 一式 (16) 所示:

$$K_D = \frac{Q_e}{C_e} \tag{14}$$

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_D \tag{15}$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{RT} \tag{16}$$

式中, K_D 是吸附过程的分散系数。

2 实验结果与讨论

2.1 生物炭的表征结果

3 种类型的生物炭具有不同的物理化学性质 (表 1)。结果表明, C 元素是样品中的主要元素, HK-800 的碳含量为 66.64%, 说明 ZIF-8 的加入降低了样品中的碳含量。生物油的主要成分是 C 元素, 随着生物油百分比的降低, 产品中的 C 含量也会相对降低。3 个样品的 N 含量没有变化。HZK-800 和 HZ-800 的 O 含量显著高于 HK-800, 这表明 ZIF-8 提供了更多的 O 元素, 含氧官能团的增加更有利于四环素的吸附。与 HK-800 相比, HZK-800 的原子比 H/C、O/C 和 (O + N) /C 均有所提高, 表明 ZIF-8 的加入降低了生物炭的芳香性, 增强了亲水性并增加了极性。此外, 芳烃的还原减弱了生物炭与废水中污染物之间的 π - π 相互作用。

表 1 孔隙结构和元素组成

样品	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$V_t(\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	$D_{\text{ap}}(\text{nm})$	元素分析(%)				原子比		
				C	H	N	O	H/C	O/C	(O + N)/C
HZ-800	254.16	0.40	6.01	49.61	2.45	0.98	46.94	0.59	0.71	0.73
HZK-800	1 885.44	1.50	3.23	51.35	2.65	0.98	45.00	0.62	0.66	0.67
HK-800	1 513.68	0.82	3.07	66.64	3.37	0.98	28.98	0.61	0.33	0.34

从 SEM 获得 3 种炭材料的形貌特征。如图 1 (a-c) 所示,生物炭的形态存在变化。HZ-800 的表面相对光滑,孔结构较少。加入 KOH 后,HZK-800 和 HK-800

表面呈现出颗粒状和明显的孔结构,这一现象与 BET 结果一致,可以归因于 KOH 的强腐蚀性。结果表明,KOH 活化可以制备具有良好孔结构的生物炭。

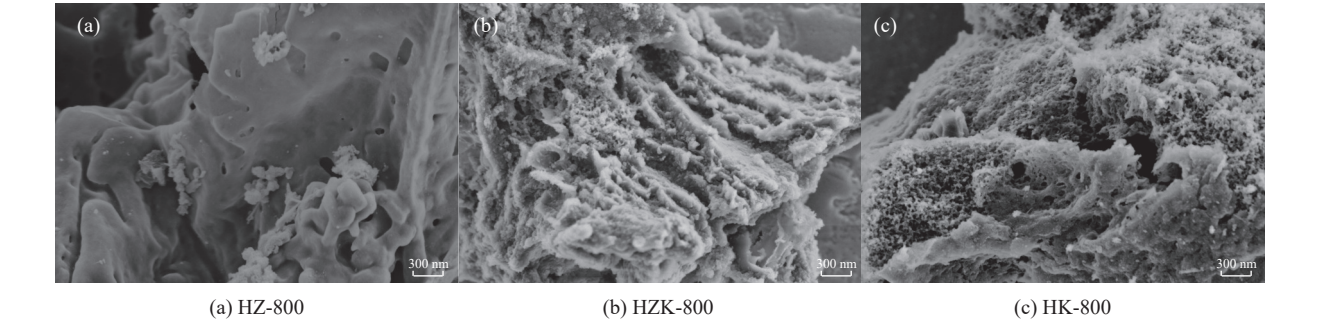


图 1 HZ-800、HZK-800、HK-800 的 SEM 表面形貌分析
Fig. 1 SEM surface morphology analysis of HZ-800, HZK-800, HK-800

图 2a 显示了三种样品的氮气吸附-解吸等温线。根据 IUPAC 分类,HZ-800 和 HK-800 为 I 型等温线,表明存在微孔。HZK-800 为 IV 型等温线,这说明生物油重质组分、KOH 和 ZIF-8 的协同作用使材料从微孔转变为介孔。如图 2b 所示,HZ-800 和 HK-800 的孔径主要集中在 2~4 nm,而 HZK-800 的孔径主要集中在 2~8 nm,表明 HZK-800 比 HZ-800 和 HK-800 具有更丰富的微孔和介孔。介孔的形成可以促进四环素分子向孔内扩散,从而提高材料的吸附性能。HZK-800 的孔容最大 (1.50 cm³/g),HK-800 次之 (0.82 cm³/g),HZ-800 最小 (0.40 cm³/g)。KOH 对生物炭的侵蚀使其

具有更好的孔结构,这一点得到了 SEM 结果的支持。由氮气吸附-脱附曲线导出的表面积和孔结构的参数如表 1 所示。HZK-800 的比表面积为 1 885.44 m²/g,比 HK-800 的比表面积高,是 HZ-800 的 7.40 倍。经 KOH 活化后,HZK-800 和 HK-800 的比表面积显著增加,远远超过 HZ-800。这是由于重质生物油和 KOH 在高温热解过程中促进的化学反应以及活化剂腐蚀形成了多孔结构,增大了材料的表面积。ZIF-8 的加入也促进了孔径结构的形成,ZIF-8 中 Zn 在高温下产生的蒸汽,改良了炭的孔隙结构。此外,三种样品都具有大的孔径 (D_{ap} = 6.33 nm, 3.18 nm, 2.16 nm),这有利于与四环素的离子交换和扩散。

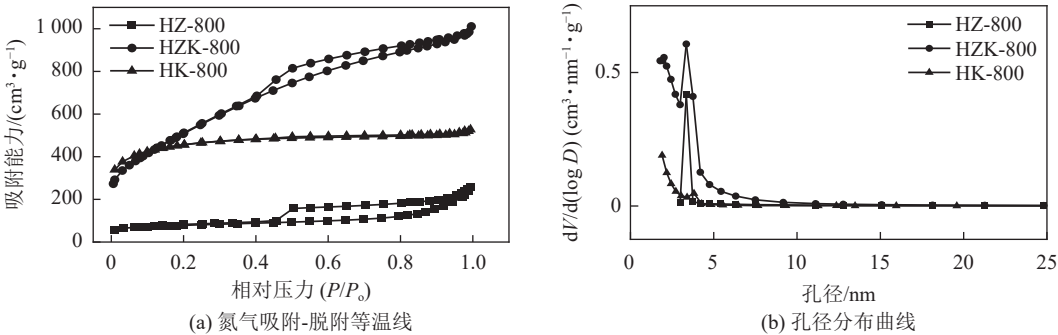


图 2 氮气吸附-脱附等温线、孔径分布曲线
Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms, pore size distribution curves

HZK-800 比表面积和孔容的增加归因于以下原因：
① KOH 活化剂侵蚀生物炭，使其给予微孔结构。
② ZIF-8 中 Zn 的热分解产生过量的气体，破坏了碳织物并产生大量的孔隙结构。

XRD 和拉曼被用来获得生物炭的晶体结构的信息。在 $2\theta = 23^\circ$ 和 43° 附近有两个宽峰，分别与 (002) 和 (100) 平面相关^[19]。在图 3a 中， 23° 和 43° 处的峰对应于石墨化碳的 (002) 和 (100) 晶面，表明 HZ-800、HZK-800 和 HK-800 具有一定程度的石墨化。利用拉曼光谱分析了样品的无序度和石墨化程度。多孔碳材料的光谱主要有 D 和 G 峰，其中 D 峰代表无序或缺陷碳，G 峰代表有序碳或参与 sp^2 杂化的碳。在 1345 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 处有两个不同的吸收峰（图 3b），分别对应于 D 峰和 G 峰。石墨化度的测定通常采用 D 峰和 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 来衡量。较低的 I_D/I_G 比值表明石墨化是优越的上级。HZ-800、HZK-800 和 HK-800 的计算 I_D/I_G 分别为 1.27、1.47 和 1.40，这说明 3 种生物炭的石墨化程度较高。

2.2 生物炭对四环素吸附的效果以及酸碱度对四环素吸附的影响

在图 4a 中，3 种类型的生物炭对四环素表现出不同的吸附效果。总体而言，三种样品的吸附曲线的趋势大致相同，具有较大的初始吸附速率，随后缓慢下降，但三种样品的吸附能力存在显著差异。从吸附实验结果来看，HZK-800 的吸附量最大，HK-800 次之，HZ-800 最小，仅为 HZK-800 的 1/3。HZ-800 吸附量最小的原因可能是其孔结构较差，不能使四环素分子负载在表面。而 HZK-800 和 HK-800 由于 KOH 的腐蚀而具有较大的孔结构，活性中心为材料提供了良好的吸附性能。由于 ZIF-8 的金属骨架结构和丰富的不饱和金属位点，HZK-800 具有比 HK-800 更有利的孔径结构。因此，HZK-800 表现出最突出的吸附性能。在前 10 min，三个样品

有较高的吸附率。高浓度的四环素、良好的孔隙结构和丰富的活性中心使生物炭对四环素的吸附速率迅速提高。随后 HK-800 和 HZ-800 的吸附速率逐渐降低，直至吸附活性位达到饱和，吸附量趋于平衡，但 HZK-800 仍保持较高的吸附速率。结果表明，HZK-800 具有良好的孔结构和丰富的活性中心，具有较高的吸附容量。表征分析结果表明，KOH 和 ZIF-8 的加入显著提高了 HZK-800 的比表面积和吸附速率，促进了其对四环素的吸附性能。此外，HZK-800 的最大吸附量达到了 417.33 mg/g ，高于最近报道的大多数吸附剂的吸附量（表 2）。

初始 pH 值对吸附剂的表面电荷特性及其溶解度产生显著影响，从而影响其在溶液中的表现。如图 4b 所示，HZK-800 在不同 pH 值四环素溶液中的吸附情况。pH 值对 HZK-800 的吸附能力有着显著影响。在酸性溶液中，HZK-800 的吸附量随酸度的降低而增加，在 $\text{pH} = 6$ 时达到最大值 487.84 mg/g 。随着 pH 值的升高，吸附量逐渐受到限制。在 $\text{pH} = 12$ 时，HZK-800 的吸附量最小，仅为前者的 1/3。这种差异的原因是溶液的 pH 值对 HZK-800 的表面电荷以及四环素的状态有影响。四环素在不同 pH 值的溶液中有三个解离常数 (pK_a)，分别为 3.30、7.70 和 9.70。以这三种解离常数为界限可以将四环素离子分类为 TCH^{3+} ($\text{pH} < 3.30$)、 TCH_2^+ ($3.30 < \text{pH} < 7.70$)、 TCH^- ($7.70 < \text{pH} < 9.70$) 和 TC^{2-} ($\text{pH} > 9.70$)^[25]。分布情况如图 4c 所示。同时，溶液 pH 值对 HZK-800 的表面电荷也有影响。HZK-800 的 pH_{pzc} 为 2.98（如图 4b 所示）。因此，吸附剂在溶液 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时带正电荷，反之则带负电荷。在 $\text{pH} < 3.30$ 时，四环素溶液主要以 TCH^{3+} 形式存在，而 HZK-800 表面带正电荷，产生静电排斥，吸附效率较低。在 $3.30 < \text{pH} < 7.70$ 时，四环素的主要存在形式由 TCH^{3+} 转变为 TCH_2^+ ，HZK-800 表面电荷由正变为负。这种转变导致其静电力从排

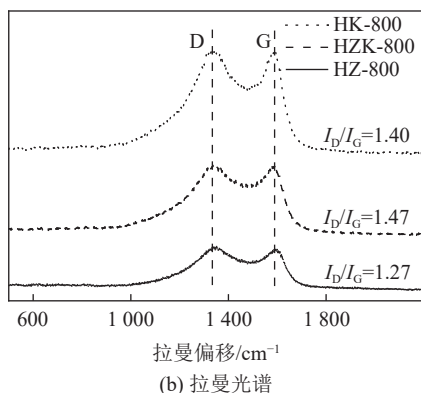
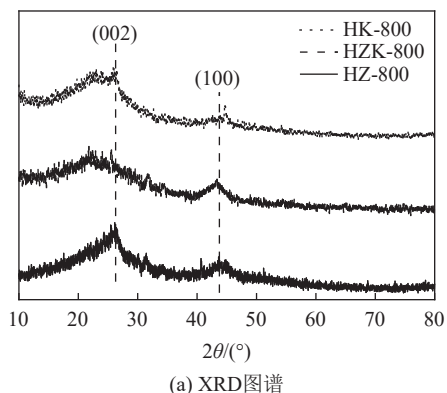
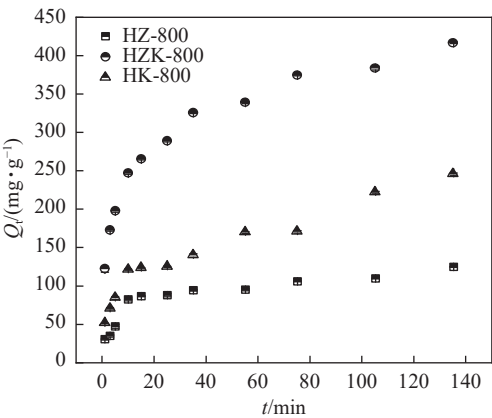
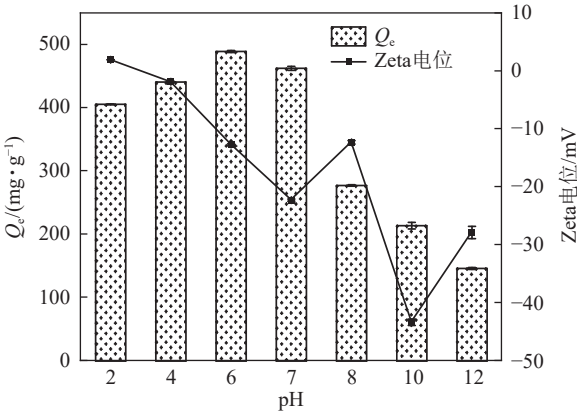


图 3 生物炭的 XRD 图谱和拉曼光谱

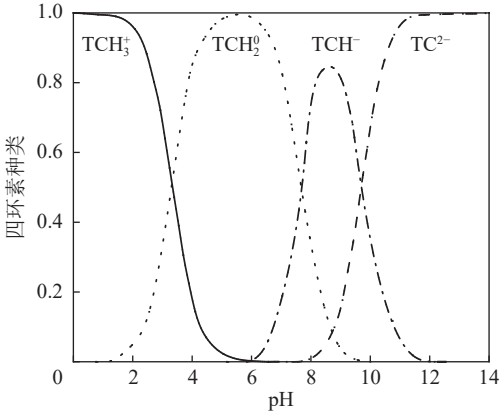
Fig. 3 XRD patterns, Raman spectra of biochar



(a) 不同混合方式制备的生物炭对四环素溶液的吸附效果



(b) 不同pH(2-12)条件下四环素在HZK-800上的吸附性能及zeta电位



(c) 四环素的分子式

图 4 不同混合方式制备的生物炭对四环素溶液的吸附效果,不同 pH(2-12)条件下四环素在 HZK-800 上的吸附性能及 zeta 电位,四环素的分子式

Fig. 4 The adsorption effect of biochar synthesized by different mixing methods on tetracycline solutions, Adsorption performance and zeta potentials of tetracycline on HZK-800 at different pH (2-12), molecular formula of tetracycline

表 2 不同吸附剂对四环素的吸附容量对比

Table 2 Comparison of the adsorption capacity of different adsorbents for tetracycline

吸附剂	吸附剂用量/(g · L ⁻¹)	温度/℃	初始溶液浓度/(mg · L ⁻¹)	最大吸附量/(mg · g ⁻¹)	参考文献
CuCo/MIL-101	0.5	25	10-150	54	[20]
MOF-808@PAN	1	25	10-500	112	[11]
WSB/HDC-550/κ-car/CA	0.9	25	10-200	396	[21]
HC1000-0.075	0.2	25	5-80	72	[22]
KOH-Fe/Zn-BC	0.5	25	100-1 000	231	[7]
UiO-66	0.1	30	20-100	145	[23]
ZIF-8/CMC	0.3	25	10-100	79	[24]
HZK-800	0.1	25	30-150	465	本研究

斥力变为引力,然后又变回排斥力。这使得生物炭的吸附容量先增大后减小。在 pH = 6 时,四环素分子与 HZK-800 之间的静电引力达到最大值,从而使得吸附量达到最大值。在 pH > 7.70 时,四环素主要以 TCH⁻和 TC²⁻的形式存在,而 HZK-800 表面带负电。这种电荷分布导致了四环素和 HZK-800 之间产

生了静电排斥,降低了吸附效率。然而, HZK-800 的吸附容量仍然可以达到 147.41 mg/g。这表明其他吸附力,如孔隙填充力、氢键相互作用和 π-π 相互作用,也可能在去除吸附在 HZK-800 上的四环素中发挥关键作用。HZK-800 在强酸性条件下能保持较高的吸附容量 (pH = 2, Q_e = 406.02 mg/g)。

2.3 吸附动力学

吸附动力学的研究反映了生物炭与四环素的反应速率，揭示了吸附机理，并提供了影响响应速率的因素。如图 5a 所示，HZK-800 在四环素上的吸附过程分为 3 个阶段：快速吸附阶段、缓慢吸附阶段和平稳吸附阶段。在快速吸附阶段中，HZK-800 的吸附容量达到 85%。生物炭和溶液界面处的显著浓度差促进了更大的传质驱动力，并导致四环素快速占据生物炭表面的吸附位点，加快了生物炭对四环素的吸附速率。吸附速率随溶液中四环素浓度的降低而降低。100 min 后，吸附速率明显下降，并缓慢趋于稳定。这表明吸附过程已达到平衡点。四环素分子中的羟基与 HZK-800 表面上的含氧官能团之间的相互作用被认为是通过氢键和 π - π 相互作用发生的，这也是四环素被快速吸附的原因。为了研究吸附的动力学特性，分别使用准一阶动力模型、准二阶动力模型、Elovich 模型、颗粒内扩散模型和液膜扩散模型对实验数据进行拟合。吸附被假定为控制的扩散步骤中的准一阶动力模型。吸附速率由吸附剂表面空吸附位数的平方定义，吸附过程受化学吸附机理控制，符合准二级吸附模型。使用 Elovich 模型研究了反应活化能变化较大的过

程。吸附系统中扩散过程的机理可以用颗粒内扩散和液相扩散模型来研究。在表 3 中，准二阶动力模型 $R^2 = 0.948$ ，具有更接近于实际的吸附意义。Elovich 模型拟合的结果表明， $R^2 = 0.996$ 理论值最接近真实的值。因此，HZK-800 对四环素的吸附主要涉及化学吸附，包括吸附剂与吸附质之间的电子共享或电子转移。此外，生物炭表面的能量是不均匀的，发生化学吸附在表面上。然而，吸附系统中的扩散过程是由多种机制决定的。采用颗粒内扩散和液膜扩散模型计算了扩散机制和速率控制程序。如图 5c 所示，颗粒内扩散曲线是三个线性部分组成的多线性性，表明吸附过程有许多步骤。吸附速率常数顺序为 $K_{11} > K_{12} > K_{13}$ ，表明吸附与颗粒内扩散有关。因此，将颗粒间扩散模型曲线分为三个阶段：分别为外扩散阶段、内扩散阶段和平衡阶段。一般来说，第一阶段与外部传导电阻有关。第二和第三阶段与内部颗粒扩散模型相关联。第一阶段为外扩散，斜率最大 ($K_{1d} = 102.31 \text{ mg/g/min}^{1/2}$)，表明四环素分子在外扩散阶段是从溶液向 HZK-800 外表面转移。第二阶段是内扩散，四环素分子从 HZK-800 的外表面扩散到内部，并吸附到内部活性位点。第三阶段为吸附平衡阶段，HZK-800 的活性中心减少。这是

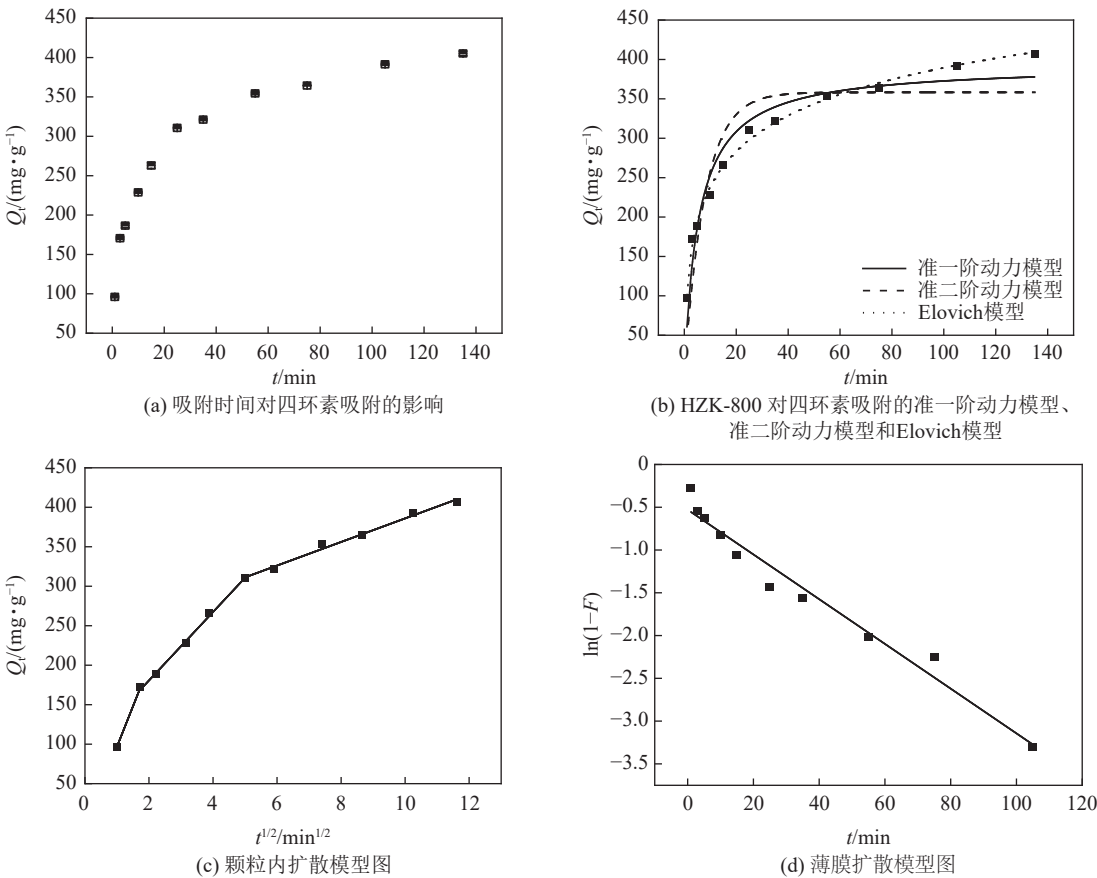


图 5 吸附时间对四环素吸附的影响

Fig. 5 Effect of adsorption time on tetracycline adsorption

由于吸附在 HZK-800 表面的四环素分子与溶液中的四环素分子之间的静电斥力增大所致。颗粒内扩散模型曲线未通过原点,表明四环素吸附速率还受其他机制控制。因此,液膜扩散模型被用来进一步分析影响四环素吸附速率的其他过程。图 5d 和表 3 中给出了线性拟合的结果和液膜扩散的参数值。 $R^2 = 0.969$,表明液膜扩散在四环素动力学过程中起决定性作用。因此,可以总结出 HZK-800 对四环素的吸附过程。首先,发生液膜扩散,导致四环素分子从解析的 HZK-800 的外表面去除。然后通过颗粒内扩散,四环素分子进入内部孔结构,将活性中心负载到内部,直至吸附饱和。

表 3 HZK-800 吸附四环素的动力学模型参数及相关系数
Table 3 Kinetic model parameters and correlation coefficients of HZK-800 for tetracycline adsorption

动力学模型	各项参数	结果
准一阶动力模型	$Q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	385.27
	$K_1 (\text{min}^{-1})$	0.13
	R^2	0.852
准二阶动力模型	$Q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	393.19
	$K_2 (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0.000 46
	R^2	0.948
Elovich	α_E	234.13
	β_E	0.015
	R^2	0.996
颗粒内扩散模型图	$K_{1d} [\text{mg} (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1}]$	102.31
	C_1	-5.50
	R^2	1.00
	$K_{2d} [\text{mg} (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1}]$	43.34
	C_2	94.01
	R^2	0.999
	$K_{3d} [\text{mg} (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1}]$	14.94
	C_3	236.55
薄膜扩散模型图	R^2	0.996
	K_{fd}	-0.026
	R^2	0.969

2.4 吸附等温线与热力学研究

反应温度对吸附剂去除四环素的效果有影响。图 6 显示了 HZK-800 在不同温度下对初始浓度在 30-150 mg/L 范围内四环素的吸附实验结果。在相同

浓度下,随着溶液温度的升高, Q_e 值逐渐增大。HZK-800 在四环素上的平衡吸附量随温度的升高而增大,这主要是由于温度的升高使得固液吸附体系的自由度增加,从而使得四环素分子与 HZK-800 表面活性位的接触更加频繁。当温度达到 45 ℃ 时,最大平衡吸附量为 632.85 mg/g。吸附等温线被证明是研究系统接近平衡时吸附剂和液体之间吸附质分布的有用工具^[26]。为了适应本研究中的实验结果,分别使用了 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型。根据 Langmuir 模型,单层吸附发生在吸附剂的某些均质位点,并涉及化学吸附。根据 Freundlich 模型,吸附发生在具有不等结合位点的非均匀表面上。Temkin 模型通过被吸附分子之间的间接相互作用来响应化学吸附。结果如图 6b—图 6d 和表 3 所示。Langmuir 模型的 R^2 数值大于 Freundlich 模型,表明四环素分子在 HZK-800 表面发生了均匀吸附。随着反应温度的升高,Langmuir 吸附模型参数 K_L 和 Q_m 均升高,表明 HZK-800 表面活性中心与四环素分子间的结合能增强。因此, HZK-800 在较高温度下具有良好的四环素吸附性能。同时, Langmuir 模型的分离系数 R_L 保持在 0~1,这也可以表明正吸附效应的存在。Temkin 模型中 $R^2 > 0.956$ 与实验数据的拟合也非常接近,表明 HZK-800 对四环素的吸附具有较强的分子间作用力。因此, HZK-800 的吸附性能受多种机制控制。

温度在吸附过程中起着至关重要的作用。从图 6e 可以看出,四环素在 HZK-800 上的吸附量随着温度的升高而逐渐增加。在表 5 中, ΔG^θ 的计算负值表明生物炭对四环素的吸附是自发进行的。 ΔH^θ 为正值,表明吸附过程为吸热过程。 ΔS^θ 为正值表明吸附过程不可逆。结果表明,在较高温度下增加吸附容量存在两种可能解释。首先,随着温度的升高,分子的热运动增加,从而增加了四环素分子在 HZK-800 表面和内部孔道上有效碰撞的可能性,并提升了四环素分子在吸附剂上吸附的可能性。其次,温度的升高降低了溶液的粘度,促进了四环素分子从 HZK-800 的外孔向内孔的扩散速率。

2.5 吸附机理

生物炭对四环素的吸附机理主要包括孔隙填充、静电作用、氢键作用和 π - π 作用。为了深入理解吸附过程,团队对 HZK-800 与四环素之间的潜在相互作用进行了全面的研究。吸附实验结果表明,四环素在 HZK-800 上的吸附行为主要是热力学自发化学吸附过程。首先发生液膜扩散,然后发生颗粒内扩散。HZK-800 与四环素具有明显的分子间吸引作用。生物炭的比表面积和孔容对四环素的去除起

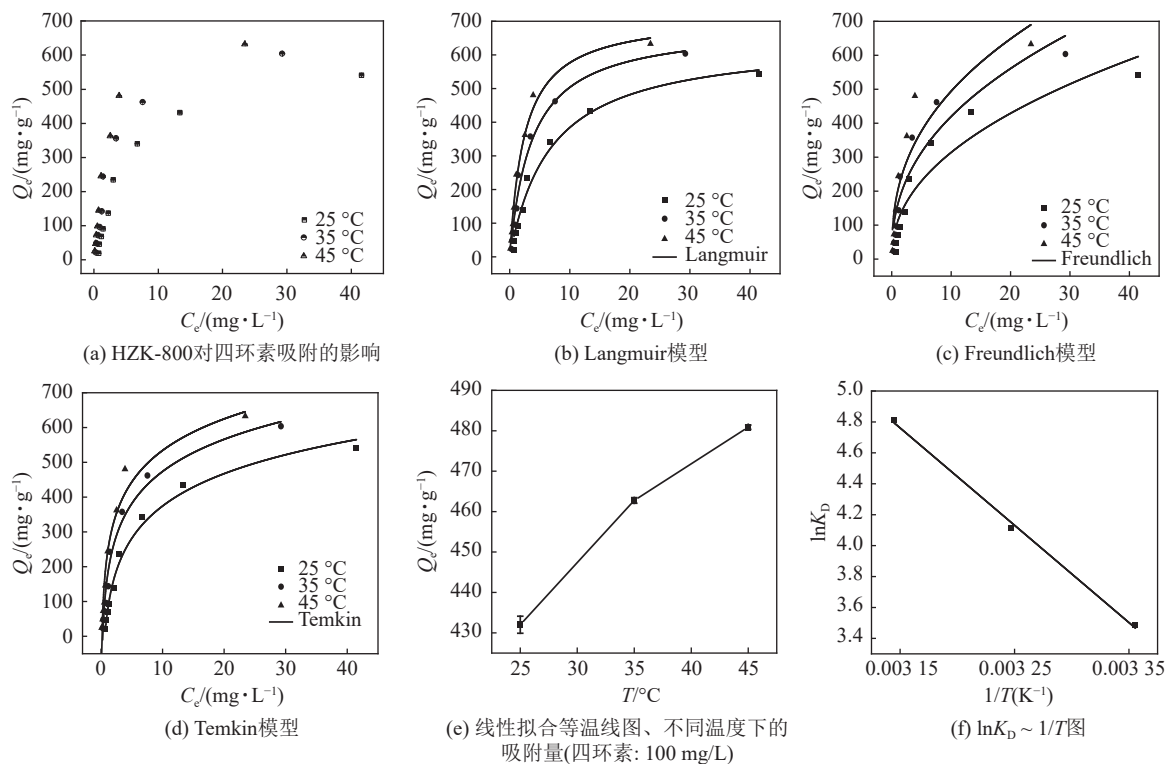


图6 HZK-800对四环素吸附的影响

Fig. 6 Influence of initial concentration of tetracycline adsorption on HZK-800 at different reaction temperature

表4 HZK-800对四环素的吸附等温线参数及相关系数

Table 4 Adsorption isotherm parameters and correlation coefficients of HZK-800 for tetracycline adsorption.

T/℃	Langmuir模型			Freundlich模型			Temkin模型		
	Q _m (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	K _F	1/n	R ²	K _T	B	R ²
25	645.76	0.15	0.981	111.21	2.22	0.892	1.63	134.24	0.971
35	687.81	0.27	0.980	160.22	2.39	0.889	3.49	133.34	0.957
45	717.93	0.41	0.987	200.59	2.55	0.873	5.92	130.86	0.988

表5 HZK-800 吸附四环素的热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters of tetracycline adsorption by HZK-800

T/K	ln K _D	ΔG ^θ /(kJ · mol ⁻¹)	ΔH ^θ (kJ mol ⁻¹)	ΔS ^θ /(kJ · mol ⁻¹)
298	3.48	-8.36	0.98	2.22
308	4.12	-10.54	0.98	2.39
318	4.81	-12.73	0.99	2.55

着关键作用。HZ-800 的比表面积和孔容较小，对四环素的吸附能力较差。相反，KOH 的加入显著增加了 HZK-800 和 HK-800 的比表面积和孔容，提高了对四环素的吸附能力。因此，孔隙填充是生物炭从水溶液中去除四环素的重要机制。此外，初始 pH 值也影响生物炭对四环素的吸附。溶液中生物炭和四环素分子的表面电荷分布通过静电相互作用

影响四环素的吸附。通过 XPS 研究了四环素与 HZK-800 之间可能的相互作用。在 532.20 eV 和 284.80 eV 处检测到两个主要强峰，分别代表 O1s 和 C1s。C1s 光谱样本分为三个峰，分别位于 284.80 eV (C=C)、285.40 eV (C—O) 和 287.30 eV (C—H)。O1s 光谱的样品在 531.80 eV (C=O) 和 532.60 eV (C—OH/O—C=O) 处分为两个峰。如图 7a—图 7f 所示，吸附后，归属于 C—OH/O—C=O 基团的 O 1 s 光谱的强度从 532.67 eV 移动到 534.46 eV，C=O 基团的强度从 531.85 eV 移动到 531.95 eV，表明四环素分子通过氢键与 HZK-800 相互作用。此外，C1s 谱表明，C=C 峰从 284.76 eV 移动到 284.79 eV，C—O 峰从 285.39 eV 移动到 285.41 eV，C—H 峰从 287.26 eV 移动到 288.38 eV。这些结果表明，四环素分子的芳环与 HZK-800 的芳碳基团之间的 π-π 相互作用有助于吸附过程。

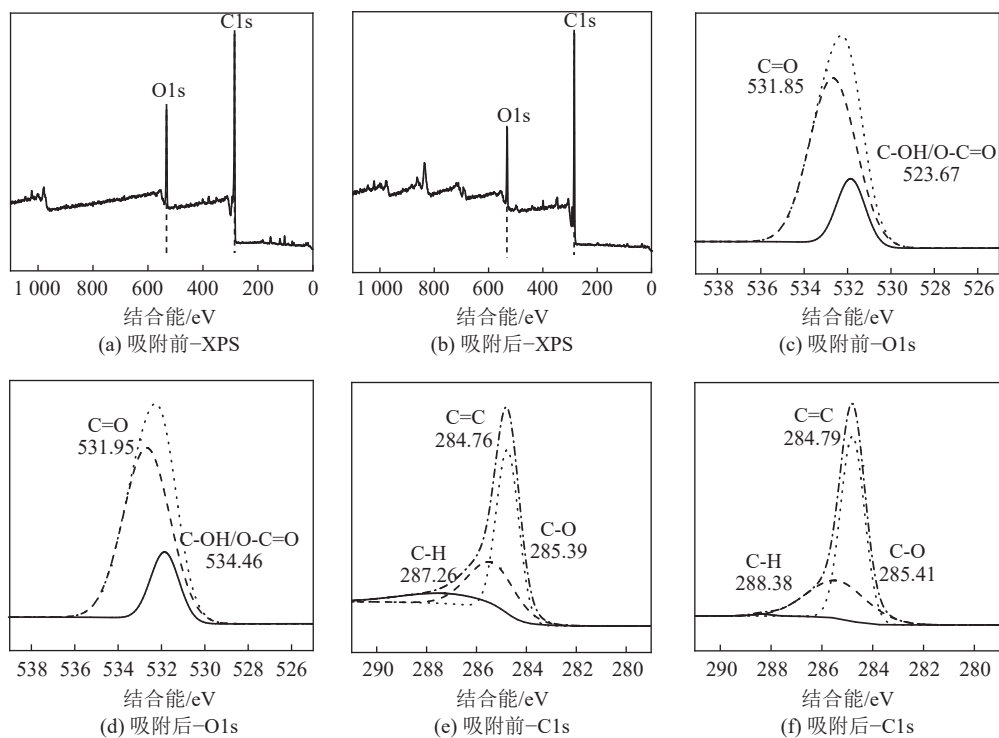


图 7 HZK-800 吸附四环素前后的 XPS 检测、O1s 和 C1s 谱图。

Fig. 7 XPS survey, O1s and C1s spectra of HZK-800 before and after tetracycline adsorption

3 结 论

1) HZK-800 具有较高的比表面积和良好的孔隙结构, 最大吸附量达到了 417.33 mg/g, 是一种吸附性能较强的吸附剂, 可有效去除废水中的四环素。

2) HZK-800 能适应较宽的 pH 范围, 在 pH=2 的强酸性条件下吸附容量仍能达到 406.02 mg/g。

3) 吸附动力学和吸附等温线能够很好的模拟四环素在 HZK-800 上的吸附过程, 表明 HZK-800 对四环素的吸附以化学吸附为主, 是热力学自发的吸热过程并受多种机理控制。

4) HZK-800 对四环素的吸附机理主要通过填孔作用、氢键作用、 π - π 作用和静电作用进行。

参考文献 (References):

[1] ZHAO F K, YANG L, LI G, et al. Veterinary antibiotics can reduce crop yields by modifying soil bacterial community and earthworm population in agro-ecosystems[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 808: 152056.

[2] 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]. *环境科学*, 2023, 44(9): 5222–5230.

LIU Guocheng, ZHANG Xinwang, XIN Shuaishuai, et al. Adsorption characteristics of tetracycline by CuFeO₂-modified biochar[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(9): 5222–5230.

[3] SUN M C, MA Y K, YANG Y J, et al. Effect of iron impregnation ratio on the properties and adsorption of KOH activated biochar for removal of tetracycline and heavy metals[J]. *Bioresource Tech-*

nology, 2023, 380: 129081.

[4] 吴志强, 王欢, 旷翎, 等. 86 株痤疮丙酸杆菌的耐药性及生物膜成膜能力分析 [J]. *中国现代医学杂志*, 2023, 33(11): 50–56.

WU Zhiqiang, WANG Huan, KUANG Ling, et al. Clinical characteristics and drug resistance analysis of 86 clinical isolates of *Propionibacterium acnes*[J]. *China Journal of Modern Medicine*, 2023, 33(11): 50–56.

[5] 朱羽科, 蒋孝佳, 陈嘉奕, 等. 过硫酸盐激活协同可见光催化降解四环素的机理和降解路径 [J]. *无机化学学报*, 2023, 39(10): 1857–1868.

ZHU Yuke, JIANG Xiaojia, CHEN Jiayi, et al. Mechanism and pathways for degrading tetracycline via photocatalytic synergistic peroxysulfate-activated catalytic oxidation[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2023, 39(10): 1857–1868.

[6] ZHENG Z H, ZHAO B L, GUO Y P, et al. Preparation of mesoporous batatas biochar via soft-template method for high efficiency removal of tetracycline[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 787: 147397.

[7] 张宏, 贺丹丹, 王九玲, 等. Fe/Zn 改性市政污泥生物炭对四环素的吸附性能研究 [J]. *功能材料*, 2022, 53(10): 10137–10145, 10156.

ZHANG Hong, HE Dandan, WANG Jiuling, et al. Adsorption capacity of Fe/Zn modified municipal sludgebiochar for tetracycline[J]. *Journal of Functional Materials*, 2022, 53(10): 10137–10145, 10156.

[8] KIM J E, BHATIA S K, SONG H J, et al. Adsorptive removal of tetracycline from aqueous solution by maple leaf-derived biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 306: 123092.

[9] DEL RIO M, TURNES PALOMINO G, PALOMINO CABELLO

- C. Metal-organic Framework@Carbon hybrid magnetic material as an efficient adsorbent for pollutant extraction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(5): 6419–6425.
- [10] YANG H, HU S, ZHAO H, et al. High-performance Fe-doped ZIF-8 adsorbent for capturing tetracycline from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 126046.
- [11] 李浩天, 刘旺, 付茂, 等. MOF-808@PAN 吸附剂去除水中抗生素性能研究 [J]. *大连理工大学学报*, 2022, 62(2): 149–157.
LI Haotian, LIU Wang, FU Mao, et al. Performance study of MOF-808@PAN adsorbent removing antibiotics from water[J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 2022, 62(2): 149–157.
- [12] YU L L, CAO W, WU S C, et al. Removal of tetracycline from aqueous solution by MOF/graphite oxide pellets: Preparation, characteristic, adsorption performance and mechanism[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 164: 289–296.
- [13] JAIS F M, CHEE C Y, ISMAIL Z, et al. Experimental design via NaOH activation process and statistical analysis for activated sugarcane bagasse hydrochar for removal of dye and antibiotic[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104829.
- [14] HAN W, ZHANG M, ZHAO Y, et al. Tetracycline removal from soil by phosphate-modified biochar: Performance and bacterial community evolution[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 912: 168744.
- [15] WANG C, YUAN X H, LI S S, et al. Enrichment of phenolic products in walnut shell pyrolysis bio-oil by combining torrefaction pretreatment with fractional condensation[J]. *Renewable Energy*, 2021, 169: 1317–1329.
- [16] DIAO R, WANG C, LUO Z J, et al. The valorization of co-pyrolysis bio-oil derived from bio-oil distillation residue and walnut shell via coupling fractional condensation and lyophilization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 294: 126263.
- [17] 陆强, 赵微, 夏源谷, 等. 生物质热解过程中氮元素迁移转化机制研究进展 [J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2023, 51(8): 1047–1059.
LU Qiang, ZHAO Wei, XIA Yuangu, et al. Research on the migration and transformation mechanism of nitrogen during biomass pyrolysis[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2023, 51(8): 1047–1059.
- [18] LUO Z J, LIN N, SUN M C, et al. Synthesis of 3D-interconnected hierarchical porous carbon from heavy fraction of bio-oil using crayfish shell as the biological template for high-performance supercapacitors[J]. *Carbon*, 2021, 173: 910–917.
- [19] CHENG H R, SUN Y H, WANG X H, et al. Hierarchical porous carbon fabricated from cellulose-degrading fungus modified rice husks: Ultrahigh surface area and impressive improvement in toluene adsorption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122298.
- [20] ABBASIA 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.
- [21] ZHAO Q, ZHANG S Y, ZHANG X J, et al. Cation- π interaction: A key force for sorption of fluoroquinolone antibiotics on pyrogenic carbonaceous materials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(23): 13659–13667.
- [22] ZHANG Z, CHEN Y, WANG P, et al. Facile fabrication of N-doped hierarchical porous carbons derived from soft-templated ZIF-8 for enhanced adsorptive removal of tetracycline hydrochloride from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127103.
- [23] HE J S, FU X, NI F, et al. Quantitative assessment of interactions of hydrophilic organic contaminants with microplastics in natural water environment[J]. *Water Research*, 2022, 224: 119024.
- [24] 李微, 郭孟雅, 刘宁. ZIF-8/CMC 杂化泡沫吸附 TC 和 Cu^{2+} 研究 [J/OL]. *环境工程*, 2023; 1-16. (2023-09-25). <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=HJGC20230922002&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
LI Wei, GUO Mengya, LIU Ning. [J/OL]. *China Industrial Economics*, 2023; 1-16. (2023-09-25). <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=HJGC20230922002&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>. [自助核查补缺].
- [25] 王晓波, 刘凤玲, 黄金菁, 等. 四环素在锰改性生物炭上的吸附研究 [J]. *离子交换与吸附*, 2023, 39(5): 440–450.
WANG Xiaobo, LIU Fengling, HUANG Jinjing, et al. Study on adsorption of tetracycline by manganese-modified biochar[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2023, 39(5): 440–450.
- [26] 李钲, 王国栋, 陈日耀, 等. 椰壳炭吸附去除四环素性能及机理研究 [J]. *福建师范大学学报(自然科学版)*, 2023, 39(5): 117–123.
LI Zheng, WANG Guodong, CHEN Riyao, et al. Study on the adsorption performance and mechanism of coconut shell carbon on tetracycline in water[J]. *Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition)*, 2023, 39(5): 117–123.