



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202204149

中图分类号 X 703.1

文献标识码 A

马锋锋, 张建, 赵保卫, 等.  $\beta$ -环糊精改性猪粪生物炭对水中四环素的吸附特性及机制[J]. 环境工程学报, 2022, 16(8): 2480-2489. [MA Fengfeng, ZHANG Jian, ZHAO Baowei, et al. Adsorption characteristics and mechanism of tetracycline in water by swine manure biochar modified with  $\beta$ -cyclodextrin[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(8): 2480-2489.]

# $\beta$ -环糊精改性猪粪生物炭对水中四环素的吸附特性及机制

马锋锋<sup>1,2,✉</sup>, 张建<sup>1</sup>, 赵保卫<sup>1,2</sup>, 蒋煜峰<sup>1,2</sup>, 郝爱红<sup>1</sup>

1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070; 2. 甘肃省黄河水环境重点实验室, 兰州 730070

**摘要** 为了从源头控制抗生素污染以及达到“以废治废”的目的, 以猪粪为原料制备猪粪生物炭 (SMBC), 以  $\beta$ -环糊精 ( $\beta$ -CD) 为改性剂制得改性猪粪生物炭 ( $\beta$ -SMBC)。通过元素分析、比表面积分析、SEM 和 FTIR 等对 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 的组成、形貌和结构进行表征。以四环素 (TC) 为目标污染物, 考察了溶液 pH、吸附剂投加量和温度对其吸附 TC 的影响, 研究了 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 对水中 TC 的吸附特性及机制。结果表明: 溶液 pH 对 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 吸附 TC 的影响较大, 在酸性条件下更有利于 TC 的吸附。SMBC 和  $\beta$ -SMBC 对 TC 的吸附动力学均能被准二级动力学方程很好地描述, 吸附过程主要包括液膜扩散和颗粒内扩散两个阶段。同时, Freundlich 模型能更好的描述 TC 在 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 上的吸附行为, 最大吸附量分别为 35.050 和 53.503  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。与 SMBC 相比,  $\beta$ -SMBC 对 TC 的吸附效果更好, 且主要的吸附机制为静电作用、氢键作用和  $\pi$ - $\pi$  相互作用。热力学结果表明, SMBC 和  $\beta$ -SMBC 对 TC 的吸附是一个自发的吸热过程。上述结果表明,  $\beta$ -SMBC 对 TC 具有较强的吸附性能且其重复利用性好, 是一种在抗生素废水处理领域具有应用前景的高效、可再生吸附材料。

**关键词** 猪粪; 生物炭;  $\beta$ -环糊精; 四环素; 吸附机制

近年来, 由于抗生素的广泛使用以及由此产生的环境污染引起了广泛关注<sup>[1]</sup>。四环素 (tetracycline, TC) 作为一种典型的抗细菌感染的抗生素, 因其抗菌效果显著, 价格低廉, 已成为畜禽养殖业用量最大的抗生素之一<sup>[2-3]</sup>。有研究表明, TC 很难被动物代谢, 约 70%~90% 的 TC 通过粪便和尿液排泄到环境当中<sup>[4]</sup>, 而这些 TC 残留会通过饮用水和食物链进入人体, 对人体健康构成严重威胁<sup>[5]</sup>。目前, 从废水中去除 TC 的方法主要有电化学处理法、高级氧化法、生物降解法、吸附法和膜分离法等<sup>[6]</sup>, 其中吸附法因其高效、成本低、操作简单等优点而被广泛应用于 TC 的去除<sup>[7]</sup>。吸附法的关键是选取高效、稳定的吸附剂。活性炭、活性氧化铝和碳纳米管等吸附剂由于价格昂贵使其大规模应用于废水处理中受到限制<sup>[8]</sup>。因此, 选择一种高效、低成本的吸附剂是吸附技术中的关键。

生物炭 (biochar, BC) 是由废弃生物质 (农林废弃物、禽畜粪便等) 在限氧条件下热解制得的一种多孔富碳材料<sup>[9]</sup>。生物炭因其具有比表面积大、孔结构发达、官能团丰富以及价格低廉等诸多优点被普遍应用在废水处理领域<sup>[10-11]</sup>。猪粪 (swine manure, SM) 作为我国最为丰富的农业废弃物之一, 年产量约为  $38\times 10^9$  t, 同时, 由于畜禽养殖业大量使用 TC, 猪粪含有大量 TC 残留, 是 TC 污染的

收稿日期: 2022-04-22; 录用日期: 2022-07-15

基金项目: 兰州交通大学“天佑青年托举人才计划”基金; 国家自然科学基金项目 (51766008); 甘肃省自然科学基金 (20JR5RA392); 甘肃省教育厅优秀研究生“创新之星”项目 (2021CXZX-625)

第一作者: 马锋锋 (1985—), 男, 博士, 副教授, [mayibo1985@126.com](mailto:mayibo1985@126.com); ✉通信作者

主要源头之一，如果将畜禽养殖所产生的猪粪资源化制备为生物炭并应用于废水中TC的去除，不仅可以从源头上控制TC污染，还可以达到“以废治废”的目的<sup>[12]</sup>。然而，原始生物炭的吸附能力有限，为了提高吸附效率，对生物炭改性是很有必要的。在众多改性剂中， $\beta$ -环糊精聚合物( $\beta$ -cyclodextrin,  $\beta$ -CD)是一种具有亲水外缘和内腔疏水结构的重要络合剂，具有无毒、绿色、可生物降解等优点<sup>[13]</sup>。 $\beta$ -CD独特的空腔结构有利于 $\beta$ -CD与有机污染物通过“主客体”相互作用形成包合物，有利于污染物的吸附去除。然而， $\beta$ -CD作为一种亲水性化合物，在捕获污染物后很难从水环境中有效分离，为了解决这一难题，有研究者尝试将 $\beta$ -CD负载到非水溶性材料上，如：沸石、碳纳米管、纤维素等，以解决 $\beta$ -CD吸附污染物后难分离的问题，同时也可提高对水中污染物的去除效果<sup>[14-15]</sup>。目前，有研究报道了以农林废弃物制备生物炭与 $\beta$ -CD结合对重金属的吸附效果，但鲜有研究报道 $\beta$ -CD改性畜禽粪便基生物炭对废水中TC的去除作用及机制。

基于以上研究，本文以猪粪为原料制备生物炭(SMBC)，采用 $\beta$ -CD对生物炭进行了改性，分析了SMBC和 $\beta$ -CD改性生物炭( $\beta$ -SMBC)的结构及组成特点，考察了溶液pH以及2种吸附剂投加量对TC吸附的影响，系统研究了SMBC和 $\beta$ -SMBC对TC的吸附特性，并对吸附机制进行了探讨，以为畜禽粪便基生物炭及其改性吸附剂应用于抗生素污染废水处理领域提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

TC( $C_{22}H_{24}N_2O_8$ )购于上海麦克林生化科技有限公司； $\beta$ -CD( $C_{42}H_{70}O_{35}$ )购于天津市大茂化学试剂厂；环氧氯丙烷购于天津大茂化学试剂厂； $HNO_3$ 和NaOH均为分析纯，购于天津大茂化学试剂厂，实验用水为去离子水。

本实验主要仪器：752N Plus紫外可见分光光度计(上海仪电分析仪器有限公司)；SHZ-82气浴恒温振荡器(上海力辰邦西仪器科技有限公司)；FA-N型系列电子天平(邦西仪器科技上海有限公司)；PHS-3C型pH计(上海仪电科学仪器股份有限公司)。

### 1.2 生物炭及改性生物炭的制备

猪粪采自武威市某养殖场。将采集的猪粪风干，捡出其中的石块等杂物后，粉碎至粒径小于20目，将其装入坩埚中，置于马弗炉中在300℃条件下炭化6h，冷却至室温后过80目筛，装于棕色瓶中待用。制得的生物炭标记为SMBC。

称取30g改性材料( $\beta$ -CD)，与300mL的NaOH溶液(7%)和12.20mL环氧氯丙烷混合，将混合溶液在室温(25℃)、120 r·min<sup>-1</sup>条件下搅拌6h得到改性溶液<sup>[14]</sup>；然后称取12g的SMBC加入改性溶液中，在和上述相同条件下继续搅拌6h后过滤，过滤所得固体用去离子水洗涤至滤液中性，于75℃下烘干保存备用，制得重量恒定的改性生物炭，标记为 $\beta$ -SMBC。

### 1.3 吸附剂的表征

采用元素分析仪(varioELcube, 德国)测定SMBC和 $\beta$ -SMBC的元素含量；利用扫描电子显微镜(SEM)(JSM-5600 LV, 日本)分析SMBC和 $\beta$ -SMBC的表面形貌；采用比表面积及孔径分析仪(BET)(ASAP 2020, 美国)测量SMBC和 $\beta$ -SMBC的比表面积和孔径分布；采用X射线衍射仪(XRD)(MiniFlex600, 日本)分析SMBC和 $\beta$ -SMBC的物相组成和结构；以傅里叶红外光谱(FTIR)(VERTEX 7000, 德国)表征吸附前后表面主要官能团吸收峰的波数、强度变化。

### 1.4 吸附实验

吸附动力学实验：准确称取0.03g的吸附剂(SMBC或 $\beta$ -SMBC)于具塞离心管中，分别加入30mL质量浓度为20mg·L<sup>-1</sup>的TC溶液，置于气浴恒温振荡器中，于25℃、150 r·min<sup>-1</sup>条件下振荡，分别于0.083、0.167、0.5、1、2、4、8、12、16、20和24h取出样品，经0.45 $\mu$ m滤膜过滤后

采用紫外分光光度计在 358 nm 处测定吸光度, 依据标准曲线计算 TC 的浓度。

等温吸附实验: 准确称取 0.03 g 的吸附剂 (SMBC 或  $\beta$ -SMBC) 于具塞离心管中, 分别加入 30 mL 不同初始质量浓度 (5、10、15、20、30、40、50、60、80 和 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的 TC 溶液, 置于条件为 150  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、25  $^{\circ}\text{C}$  的气浴恒温振荡器中振荡 4 h 取出, 过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜, 测定并计算滤液中 TC 的质量浓度。

影响因素实验: 吸附剂投加量为 0.5 至 3.0  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , TC 初始质量浓度为 20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; TC 溶液 pH 采用  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NaOH}$  调节, 调节范围为 2.0~10.0, TC 初始质量浓度为 20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 温度为 25、35 和 45  $^{\circ}\text{C}$ , 其余操作同等温吸附实验。各实验设置 3 组平行样, 结果取平均值。

### 1.5 数据分析方法

1) 吸附剂对 TC 的吸附量和吸附效率分别按式 (1) 和式 (2) 计算。

$$q = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $q$  为吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $R$  为吸附率, %;  $c_0$  和  $c_e$  分别为 TC 的初始质量浓度和平衡质量浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V$  为 TC 溶液的体积, L;  $m$  为吸附剂质量, g。

2) 分别采用准一级动力学 (式 (3))、准二级动力学 (式 (4)) 和颗粒内扩散方程 (式 (5)) 对吸附动力学数据进行拟合。

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

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

$$q_t = K_d t^{1/2} + C_i \quad (5)$$

式中:  $q_t$  为  $t$  时刻 TC 的吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $q_e$  为吸附平衡时的吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $t$  为吸附时间, h;  $k_1$  为准一级动力学吸附速率常数,  $\text{h}^{-1}$ ;  $k_2$  为准二级动力学吸附速率常数,  $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$ ;  $K_d$  为颗粒内扩散常数,  $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h}^{1/2})^{-1}$ ;  $C_i$  为与边界层厚度相关的常数。

3) 采用 Langmuir (式 (6))、Freundlich (式 (7)) 和 Temkin 等温吸附方程 (式 (8)) 对等温吸附数据进行拟合。

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

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (7)$$

$$q_e = A \ln K_t c_e \quad (8)$$

式中:  $c_e$  为体系吸附平衡时 TC 的质量浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $q_e$  为吸附平衡时 TC 的吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $K_L$  为 Langmuir 方程吸附常数,  $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ;  $K_F$  为 Freundlich 方程吸附常数,  $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ;  $n$  为吸附强度指数;  $q_m$  为最大吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $A$  和  $K_t$  为 Temkin 方程常数。

4) 在不同的温度下, 通过式 (9) 和式 (10) 计算热力学参数  $\Delta G^{\circ}$ 、 $\Delta H^{\circ}$  和  $\Delta S^{\circ}$ , 探究温度对 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 吸附 TC 的影响。

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

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

式中:  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ;  $T$  为开氏温度, K;  $K_L$  是 Langmuir 等温方程常数,

$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta G^0$  为吉布斯自由能变化,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^0$  为吸附过程中的焓变,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta S^0$  为吸附过程中的熵变,  $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ 。将式 (9) 中的  $\ln K_L$  对  $1/T$  作图, 用所得线性回归方程的斜率和截距分别计算  $\Delta H^0$  和  $\Delta S^0$ , 再通过式 (10) 计算  $\Delta G^0$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SMBC 和 $\beta$ -SMBC 的表征

表 1 为 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 的元素组成、灰分、比表面积和孔径等表征结果。可以通过计算元素的摩尔比来确定吸附剂 (SMBC 或  $\beta$ -SMBC) 的芳香性 (H/C)、亲水性 (O/C) 和极性 (O+N/C)。H/C 值越小, 代表吸附剂的芳香性越强, O/C 值越小, 代表吸附剂的疏水性越强; (O+N)/C 越大, 则吸附剂的极性越强<sup>[10]</sup>。由表 1 可知,  $\beta$ -SMBC 的极性相较于 SMBC 降低, 而疏水性增强。SMBC 改性后, 比表面积由  $6.11 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  增大到  $15.35 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 总孔体积由  $0.016 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  增加到  $0.022 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。比表面积增大可能是因为在改性过程中  $\beta$ -CD 颗粒附着在生物炭表面, 形成表面凸起的微小颗粒, 从而导致比表面积增大, 此外改性过程中的搅拌可使生物炭孔隙中的可溶性物质分离, 使得  $\beta$ -SMBC 总孔体积升高。

表 1 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 的物理化学性质

Table 1 Physico-chemical characteristics of SMBC and  $\beta$ -SMBC

吸附剂	C/%	H/%	O/%	N/%	灰分/%	H/C	O/C	(O+N)/C	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	总孔体积/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$
SMBC	48.45	1.79	33.35	0.67	15.34	0.036	0.688	0.702	6.11	0.016
$\beta$ -SMBC	53.62	1.85	23.20	0.75	20.58	0.034	0.432	0.446	15.35	0.022

图 1 为 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 的 SEM 图谱。由图 1 可以看出, SMBC 表面比较光滑, 具有明显的孔结构。与 SMBC 相比,  $\beta$ -SMBC 的表面较为粗糙, 孔结构也较为发达, 与此同时, 可以看到大量白色物质出现并覆盖在 SMBC 的表面和孔隙上。这表明  $\beta$ -CD 成功附着于 SMBC 表面。

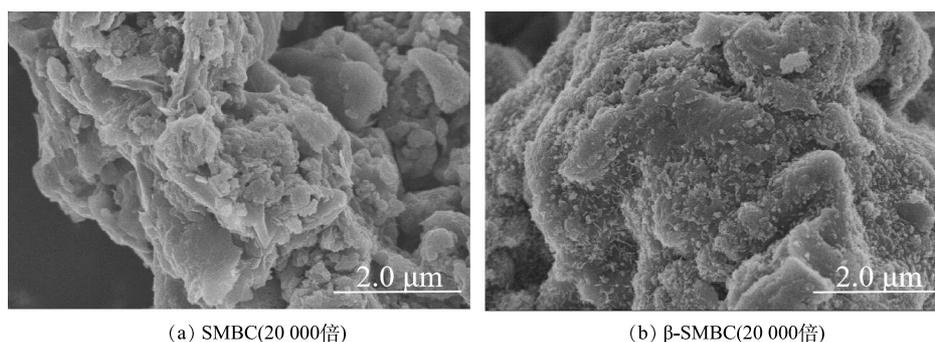


图 1 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 的 SEM 图谱

Fig. 1 SEM images of SMBC and  $\beta$ -SMBC

图 2 为 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 的 XRD 图谱。SMBC 衍射图上主要的峰 ( $2\theta$  分别为  $20.87^\circ$ 、 $26.67^\circ$ 、 $36.88^\circ$ 、 $50.25^\circ$ 、 $60.03^\circ$  和  $68.28^\circ$ ) 均为  $\text{SiO}_2$  的特征峰, 在  $2\theta$  在  $29.46^\circ$  的衍射峰为  $\text{CaCO}_3$  的特征峰,  $\text{CO}_3^{2-}$  的存在有利于生物炭对阳离子的吸附。由图 2 可知, 在改性前后, 峰强和位置并无明显变化, 表明改性过程并不影响 SMBC 的晶体结构。

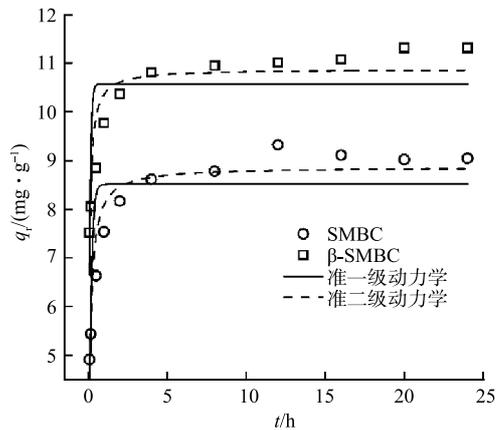
SMBC 和  $\beta$ -SMBC 吸附 TC 前后的 FTIR 图谱如图 3 所示。由图 3 可知, SMBC 和  $\beta$ -SMBC 具有相似的峰型,  $3426 \text{ cm}^{-1}$  附近的峰为羟基 ( $-\text{OH}$ ) 的伸缩振动峰, 峰型比较宽泛,  $2988 \text{ cm}^{-1}$  和

2 823  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰为 C—H 的伸缩振动区, 主要基团有—CH<sub>3</sub> 和—CH<sub>2</sub>—, 1 607  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰为芳环 C=C 的伸缩振动峰和—C=O—伸缩振动峰, 1 167  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰为碳水化合物中 C—O 的伸缩振动峰, 1 010  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰为 C—O—C 的伸缩振动峰, 788  $\text{cm}^{-1}$  附近为 C—H 的伸缩振动峰<sup>[14-16]</sup>。以上结果表明, SMBC 具有丰富的含氧官能团, 经改性之后其表面官能团未发生改变。

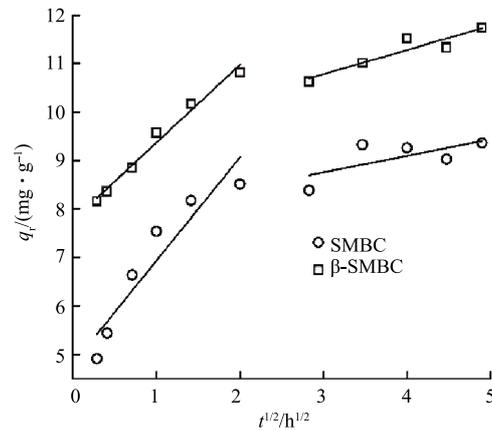
2.2 吸附动力学

图 4(a) 为吸附剂对 TC 的吸附动力学拟合曲线。可以看出, 在 TC 初始质量浓度为 20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, SMBC 和  $\beta$ -SMBC 对 TC 的吸附动力学规律基本一致, 随着吸附时间的增加, TC 的吸附量先增加后趋于平衡。在吸附初始阶段 (4 h 内), 吸附剂可以为 TC 提供较多的吸附位点, 吸附位点被占据后, 吸附速率减小, 吸附过程逐渐趋于稳定。在相同的吸附时间下,  $\beta$ -SMBC 对 TC 的吸附量均大于 SMBC。这主要是因为  $\beta$ -SMBC 具有更大的比表面积和总孔体积, 可为 TC 提供更多的吸附位点。

由表 2 可见, 准二级动力学方程拟合所得



(a) 准一级动力力和准二级动力学拟合



(a) 准一级动力力和准二级动力学拟合

图 4 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 吸附 TC 的动力学拟合

Fig. 4 Adsorption kinetics of TC onto SMBC and  $\beta$ -SMBC

表 2 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 吸附 TC 的动力学模型拟合参数

Table 2 Kinetic parameters for TC adsorption on SMBC and  $\beta$ -SMBC

吸附剂	准一级动力学			准二级动力学			颗粒内扩散					
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1/\text{h}^{-1}$	$R^2$	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1})$	$R^2$	$K_{d1}$	$C_1$	$R^2$	$K_{d2}$	$C_2$	$R^2$
SMBC	8.516	7.198	0.716	8.869	1.168	0.909	2.129	4.802	0.888	0.340	7.728	0.468
$\beta$ -SMBC	10.567	11.964	0.610	10.877	1.842	0.856	1.602	7.764	0.982	0.498	9.283	0.873

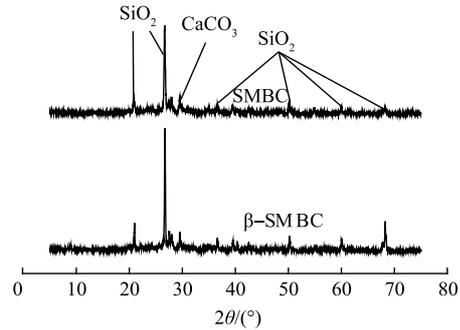


图 2 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of SMBC and  $\beta$ -SMBC

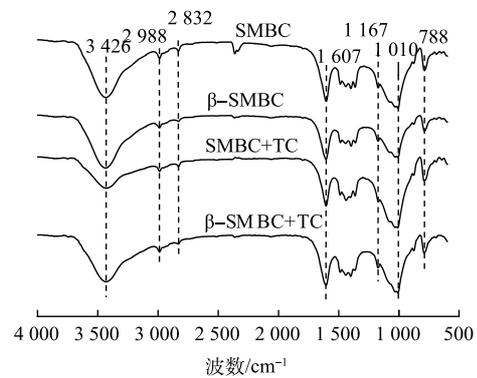


图 3 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 吸附 TC 前后的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of SMBC,  $\beta$ -SMBC and SMBC,  $\beta$ -SMBC with TC adsorption

$R^2$  均大于准一级动力学方程, 此外, 通过准二级动力学方程拟合所得 TC 理论吸附量 ( $q_m$ ) 与实验所得的平衡吸附量基本一致。因此, 准二级动力学方程能更好地描述 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 对 TC 的吸附动力学过程, 而且也表明 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 在对 TC 的吸附过程中, 化学吸附是控制吸附速率的关键<sup>[10]</sup>。准二级动力学方程拟合所得  $\beta$ -SMBC 的速率常数 ( $k_2$ ) 大于 SMBC 的, 表明  $\beta$ -SMBC 对 TC 的吸附效果更强。

TC 吸附量  $q_t$  与  $t^{1/2}$  的曲线图 (图 4(b)) 表现出 2 个阶段。第 1 阶段 (4 h 以内) 代表 TC 通过液膜扩散作用扩散到 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 表面, 其中 TC 扩散穿过 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 颗粒周围的边界层是影响 TC 吸附速率大小的关键过程。第 2 阶段 (4 h 以后) 代表 TC 从 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 表面继续扩散到其内部孔隙中直到吸附平衡。由表 2 可以看出, 第 1 阶段拟合所得斜率  $K_{d1}$  (代表表面扩散速率) 大于第 2 阶段拟合所得斜率  $K_{d2}$  (代表颗粒内扩散速率)。表明 TC 在 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 颗粒表面的扩散相较于颗粒内扩散更快, 这主要是因为开始阶段 TC 的浓度大, 在高初始 TC 浓度的驱动下, TC 更易从溶液迁移到吸附剂的表面, 表面位点被 TC 占据后, SMBC 和  $\beta$ -SMBC 对 TC 的吸附速率则主要由颗粒内扩散所控制<sup>[17]</sup>。由表 2 和图 4(b) 可知, 2 个部分的拟合线均未过原点, 且边界层常数  $C_1$  和  $C_2$  均不为 0。说明颗粒内扩散不是吸附过程的唯一控速步骤, SMBC 和  $\beta$ -SMBC 对 TC 的吸附可能由表面扩散和颗粒内扩散共同控制<sup>[18]</sup>。

### 2.3 吸附等温线

吸附等温线用于描述体系中 SMBC ( $\beta$ -SMBC) 表面的 TC 浓度与溶液中的 TC 浓度关系的曲线。图 5 为 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 吸附 TC 的等温吸附拟合曲线。可以看出, TC 在 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 上的吸附量随着 TC 初始浓度的增加而增加。由表 3 可知, Freundlich 方程拟合所得  $R^2$  均大于其他方程拟合所得结果。这表明 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 对 TC 的等温吸附过程可被 Freundlich 模型更好地描述, 说明 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 对 TC 吸附不局限于单分子层吸附, 而是以多分子层不均匀吸附为主<sup>[19]</sup>。

此外,  $1/n$  代表有限吸附过程, SMBC 和  $\beta$ -SMBC 对 TC 吸附拟合所得  $1/n$  均小于 1, 说明 TC 分子易被 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 吸附<sup>[20]</sup>。通过 Langmuir 方程拟合所得 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 对 TC 的最大吸附量分别为  $35.050 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $53.503 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 说明 SMBC 经  $\beta$ -CD 改性后对 TC 的吸附能力有一定提高。这主要是因为改性过程中, 生物炭的比表面积增大, 吸附位点增加, 同时在改性过程中引入了更多的含氧官能团,  $\beta$ -SMBC 表面的羟基等含氧官能团与 TC 分子之间产生氢键作用力, 从而通过  $\beta$ -CD 改性后提高了对 TC 的吸附量<sup>[21]</sup>。

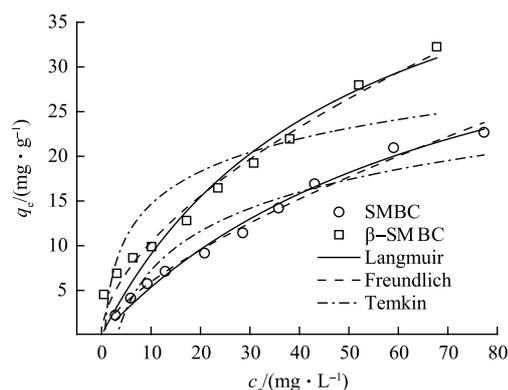


图 5 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 对 TC 的等温吸附方程拟合  
Fig. 5 Adsorption isotherms data fitted by the isothermal models for TC onto SMBC and  $\beta$ -SMBC

表 3 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 吸附 TC 的等温线拟合参数

Table 3 Isotherm parameters for the adsorption TC onto SMBC and  $\beta$ -SMBC

吸附剂	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$R^2$	$K_F/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$n$	$R^2$	$A/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$K_t/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$R^2$
SMBC	35.050	0.013	0.988	1.256	1.478	0.990	0.315	6.309	0.909
$\beta$ -SMBC	53.503	0.020	0.941	2.740	1.725	0.979	1.595	5.285	0.758

## 2.4 吸附热力学

由表4可见,在不同温度下,  $\Delta G^0$ 均小于0。这表明SMBC和 $\beta$ -SMBC对TC的吸附是一个自发进行的过程。此外,  $\Delta G^0$ 均小于-20  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,表明SMBC和 $\beta$ -SMBC对TC的吸附主要以物理吸附为主<sup>[15]</sup>。此外,  $\Delta H^0 > 0$ ,说明吸附过程是一个吸热的过程,随着温度的升高,SMBC和 $\beta$ -SMBC对TC的吸附量增加;  $\Delta S^0 > 0$ ,说明在吸附过程中吸附体系固液两相的混乱度增大。结合前文吸附动力学研究结果,推测SMBC和 $\beta$ -SMBC对TC的吸附过程中同时存在物理和化学吸附作用。

## 2.5 投加量对TC吸附的影响

SMBC和 $\beta$ -SMBC投加量对TC吸附量和去除率的影响如图6所示。由图6可知,随着投加量从 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $3.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,SMBC和 $\beta$ -SMBC对TC的单位吸附量逐渐减小,并趋于平衡,但吸附剂对TC的去除率逐渐增大。在吸附剂投加量小于 $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随着投加量的增加,TC的去除率迅速增大。这是因为随着SMBC和 $\beta$ -SMBC投加量的增大,吸附体系中的SMBC和 $\beta$ -SMBC可为TC提供更多的吸附位点,从而有利于TC的去除。当投加量大于 $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,SMBC和 $\beta$ -SMBC对TC的去除率增加趋缓,且单位吸附量基本趋于稳定。这主要是由于SMBC和 $\beta$ -SMBC投加量增大到一定程度会引起吸附剂的团聚,形成的团聚体反而不利于溶液中的TC扩散到其内部的吸附位点,从而导致SMBC和 $\beta$ -SMBC对TC吸附的单位吸附量减小<sup>[17]</sup>。因此,综合TC去除率以及经济效益,吸附剂的最佳投加量选择为 $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

## 2.6 溶液pH对TC吸附的影响

溶液初始pH对吸附剂的表面电荷特性、吸附质的溶解度以及吸附质在溶液中的赋存形态具有重要影响。TC是一种具有3个电离常数的两性有机物,电离常数分别为 $\text{p}K_{\text{a}1}=3.4$ ,  $\text{p}K_{\text{a}2}=7.6$ ,  $\text{p}K_{\text{a}3}=9.7$ ,当 $\text{pH}<3.4$ 时,TC主要以阳离子 $\text{TCH}^{3+}$ 形态存在,当 $3.4<\text{pH}<7.6$ 时,TC主要以中性离子 $\text{TCH}_2^0$ 形态存在,当 $7.6<\text{pH}<9.7$ 时,主要以阴离子 $\text{TCH}^-$ 存在,当 $\text{pH}>9.7$ 时,则主要以二价阴离子 $\text{TC}^{2-}$ 为主要存在形式<sup>[21]</sup>。由图7可知,随着初始溶液pH的增大,SMBC和 $\beta$ -SMBC对TC的吸附性能逐渐减弱,主要原因是溶液pH在2~3时, $\text{TCH}^{3+}$ 能够和SMBC和 $\beta$ -SMBC表面大量的电负性位点结合,从而吸附量增大;当pH在4~8时,随pH的增大,吸附量明显减小,主要是由于吸

表4 SMBC和 $\beta$ -SMBC吸附TC的热力学参数

Table 4 Thermodynamics parameters for TC adsorption by SMBC and  $\beta$ -SMBC

吸附剂	$\Delta H^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0/[\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}]$	$\Delta G^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
			298 K	308 K	318 K
SMBC	0.0103	81.325	-24.124	-24.937	-25.750
$\beta$ -SMBC	0.0258	100.174	-29.804	-30.805	-31.806

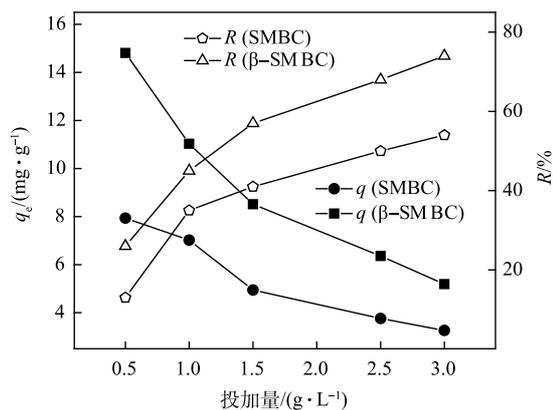


图6 SMBC和 $\beta$ -SMBC投加量对其吸附TC的影响

Fig. 6 Effect of adsorbent dosage on the TC adsorption by SMBC and  $\beta$ -SMBC

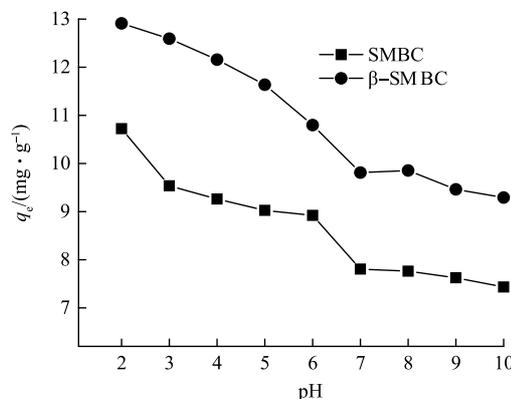


图7 溶液pH对SMBC和 $\beta$ -SMBC吸附TC的影响

Fig. 7 Effect of solution pH on the TC adsorption by SMBC and  $\beta$ -SMBC

吸附剂与 TC 分子间的静电吸引力和氢键作用变弱; 当  $\text{pH} > 8$  时, 吸附量的变化很小, 主要是在此时 TC 主要以阴离子形式存在, 而静电吸引力明显减弱, 结合前文分析可能是物理吸附和化学吸附共同作用的结果<sup>[22]</sup>。溶液初始 pH 的不同会影响 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 对 TC 的吸附作用, 结果表明, 在酸性条件下更有利于 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 对 TC 的去除。因此溶液 pH 是影响 TC 吸附的重要因素。

## 2.7 吸附机制分析

结合吸附特性结果可见, SMBC 和  $\beta$ -SMBC 对 TC 的吸附主要有物理吸附和化学吸附作用。为进一步探究 TC 在  $\beta$ -SMBC 上的吸附机制, 本文结合吸附前后 FTIR 图谱、溶液 pH 对吸附的影响及模型拟合等进行探讨。由图 3 可以看出, SMBC 和  $\beta$ -SMBC 吸附 TC 后特征峰发生了一定变化, 位于峰值  $3426\text{ cm}^{-1}$  处的  $-\text{OH}$  伸缩振动减弱, 而  $1010\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  峰强增大。说明在吸附过程中  $-\text{OH}$  中 H 被取代, 从而导致  $-\text{OH}$  的减少。  $1607\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动也相对减弱, 进一步证明氢键作用参与吸附过程<sup>[23-25]</sup>。位于  $788\text{ cm}^{-1}$  的峰在吸附后峰强增加, 表明芳环上的 H 被置换。TC 分子中的氨基可通过氢键与  $\beta$ -SMBC 表面的  $-\text{OH}$  和  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  等基团相互作用。FTIR 图谱中可看出  $\beta$ -SMBC 表面存在的大量含氧官能团, 因此  $\beta$ -SMBC 可作为  $\pi$  电子供体, 而 TC 由于分子结构中存在不饱和单元(如氨基和芳香基团)可作为  $\pi$  电子受体, 在吸附过程中  $\beta$ -SMBC 可与 TC 分子发生 EDA(电子供体-受体)相互作用, 因此  $\pi$ - $\pi$  相互作用也是主要的吸附机制<sup>[26]</sup>。前述有关溶液 pH 对  $\beta$ -SMBC 吸附 TC 的影响研究中可看出, TC 分子电离时,  $\beta$ -SMBC 与 TC 的静电相互作用也发挥着较为重要的作用。

基于以上论述,  $\beta$ -SMBC 对 TC 吸附机制如图 8 所示。 $\beta$ -SMBC 对 TC 的主要吸附机制有静电作用、氢键作用和  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 此外,  $\beta$ -SMBC 的比表面积和孔结构发达, 孔填充作用对 TC 的吸附有一定作用。

## 2.8 $\beta$ -SMBC 的再生利用性能

吸附剂经多次重复使用后吸附-解吸能力是衡量其经济性的重要指标。为进一步研究  $\beta$ -SMBC 的重复利用性, 使用  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 HCl 为再生试剂, 对吸附后的  $\beta$ -SMBC 进行再生, 而后用再生的  $\beta$ -SMBC 对 TC 进行 4 次吸附-解吸实验。由图 9 可知,  $\beta$ -SMBC 对 TC 的吸附能力随着循环次数的增加而逐渐降低, 但仍然保持了较好的吸附效果, 进行 5 次吸附-解吸循环后,  $\beta$ -SMBC 对 TC 的吸附量保持在初始吸附量的 79%。随着循环次数增加, 吸附量呈下降趋势, 这主要归因于  $\beta$ -SMBC 吸附前后其物理和化学性质的变化, 如吸附剂比表面积和总孔体积的减小以及表面官能团的消耗<sup>[27]</sup>。以上研究结果表明,  $\beta$ -SMBC 再生后, 可多次用于 TC 的吸附去除, 证明其具有一定的成本效益和环境效益。

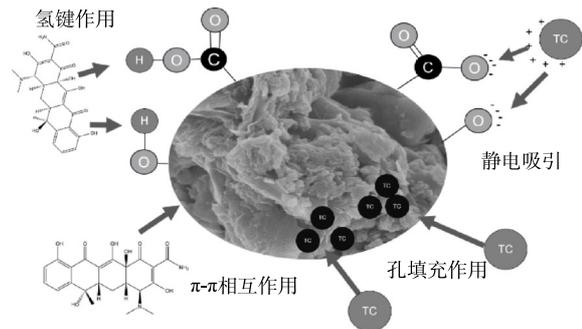


图 8  $\beta$ -SMBC 对 TC 吸附机制示意图

Fig. 8 The potential mechanisms of TC adsorption by  $\beta$ -SMBC

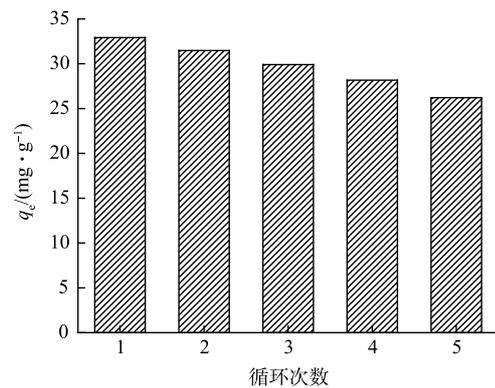


图 9  $\beta$ -SMBC 的再生利用性能

Fig. 9 The regeneration property of  $\beta$ -SMBC

### 3 结论

1) 与 SMBC 相比,  $\beta$ -SMBC 具有更大的比表面积, 孔隙结构也更为发达, 且具有更多的含氧官能团。

2) 吸附动力学过程是一个前期快速吸附, 后期慢速平衡的过程, 吸附过程主要包括表面扩散和颗粒内扩散两个阶段, 吸附动力学数据可被准二级动力学方程很好地拟合。SMBC 和  $\beta$ -SMBC 对 TC 的等温吸附行为能被 Freundlich 模型更好地描述, 说明吸附过程不局限于单分子层吸附, 而是以多分子层不均匀吸附为主, 且主要的吸附机制为静电作用、氢键作用和  $\pi$ - $\pi$  相互作用。吸附过程属于自发的吸热过程。

3) 溶液 pH 是影响 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 吸附 TC 的重要因素, 在低 pH 条件下, 更有利于 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 对 TC 的吸附。当 SMBC 和  $\beta$ -SMBC 投加量为  $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时可以达到最佳去除效果。再生后的  $\beta$ -SMBC 具有较高的可重复利用性。

### 参考文献

- [1] CHEN Z Y, ZHANG W, WANG G, et al. Bioavailability of soil-sorbed tetracycline to *Escherichia coli* under unsaturated conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51 (11): 6165-6173.
- [2] LIU J L, ZHOU B Q, ZHANG H, et al. A novel Biochar modified by Chitosan-Fe/S for tetracycline adsorption and studies on site energy distribution[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 294: 122152.
- [3] YU F, LI Y, HAN S, et al. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials[J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 365-385.
- [4] CHEN Y, WANG F, DUAN L, et al. Tetracycline adsorption onto rice husk ash, an agricultural waste: Its kinetic and thermodynamic studies[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 222: 487-494.
- [5] XU L Y, ZHANG H, XIONG P, et al. Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 753: 141975.
- [6] ZHANG Z L, LI Y, DING L, et al. Novel sodium bicarbonate activation of cassava ethanol sludge derived biochar for removing tetracycline from aqueous solution: Performance assessment and mechanism insight[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 330(5): 124949.
- [7] 马锋锋, 赵保卫, 钟金魁, 等. 牛粪生物炭对磷的吸附特性及其影响因素研究[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(4): 1156-1163.
- [8] 姜晶, 黄晓月, 白金龙, 等. 高锰酸钾改性生物炭对水中噻虫胺吸附性能及机理[J]. *环境工程学报*, 2022, 16(4): 1175-1185.
- [9] LUO X W, SHEN M X, LIU J H, et al. Resource utilization of piggery sludge to prepare recyclable magnetic biochar for highly efficient degradation of tetracycline through peroxymonosulfate activation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 294: 126372.
- [10] WANG H L, CAO X D, RINKLEBE J. Biochar effects on environmental qualities in multiple directions[J]. *Chemosphere*, 2020, 250: 126306.
- [11] WANG Z Y, HAN L F, SUN K, et al. Sorption of four hydrophobic organic contaminants by biochars derived from maize straw, wood dust and swine manure at different pyrolytic temperatures[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 285-291.
- [12] CHEN T W, LING L, DENG S H, et al. Sorption of tetracycline on  $\text{H}_3\text{PO}_4$  modified biochar derived from rice straw and swine manure[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 267: 431-437.
- [13] HUANG T, SU Z Y, DAI Y X, et al. Enhancement of the heterogeneous adsorption and incorporation of uranium VI caused by the intercalation of  $\beta$ -cyclodextrin into the green rust[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 290: 118002.
- [14] ZHAO H T, MA S, ZHENG S Y, et al.  $\beta$ -cyclodextrin functionalized biochars as novel sorbents for high-performance of  $\text{Pb}^{2+}$  removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 362(15): 206-213.
- [15] LIU J, ZHOU J, WU Z H, et al. Concurrent elimination and stepwise recovery of Pb(II) and bisphenol A from water using  $\beta$ -cyclodextrin modified magnetic cellulose: adsorption performance and mechanism investigation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 432: 128758.
- [16] 桂向阳, 刘晨, 许吉宏, 等. 畜禽粪便生物炭的二维红外光谱分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(11): 292-298.
- [17] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹, 等. 磁性生物炭对水体中对硝基苯酚的吸附特性[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(1): 172-180.
- [18] CHEN Y C, LIU J T, ZENG Q B, et al. Preparation of *Eucommia ulmoides* lignin-based high-performance biochar containing sulfonic group: Synergistic pyrolysis mechanism and tetracycline hydrochloride adsorption[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 329: 124856.
- [19] LI B, ZHANG Y, XU J, et al. Effect of carbonization methods on the properties of tea waste biochars and their application in tetracycline removal from aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2021, 267(12): 129283.
- [20] HAMEED B H, TAN I, AHMAD A L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6-trichlorophenol on coconut husk-

- based activated carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 144(2): 235-244.
- [21] JANG H M, KAN E. Engineered biochar from agricultural waste for removal of tetracycline in water[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 284: 437-447.
- [22] YU H X, GU L, CHEN L, et al. Activation of grapefruit derived biochar by its peel extracts and its performance for tetracycline removal[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 316: 123971.
- [23] CHATHURI P, SAMEERA R. G, TODD E. M, et al. Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: A critical review[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 150-159.
- [24] ZENG Z, YE S, WU H, et al. Research on the sustainable efficacy of g - MoS<sub>2</sub> decorated biochar nanocomposites for removing tetracycline hydrochloride from antibiotic-polluted aqueous solution[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 648: 206-217.
- [25] HOSLETT J, GHAZAL H, KATSOU E, et al. The removal of tetracycline from water using biochar produced from agricultural discarded material[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 751: 141755.
- [26] JI L L, CHEN W, DUAN L, et al. Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: a comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(7): 2322-2327.
- [27] Geng X X, Lv S Y, Yang J, et al. Carboxyl-functionalized biochar derived from walnut shells with enhanced aqueous adsorption of sulfonamide antibiotics[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 280: 111749.
- (责任编辑: 曲娜)

## Adsorption characteristics and mechanism of tetracycline in water by swine manure biochar modified with $\beta$ -cyclodextrin

MA Fengfeng<sup>1,2,\*</sup>, ZHANG Jian<sup>1</sup>, ZHAO Baowei<sup>1,2</sup>, JIANG Yufeng<sup>1,2</sup>, HAO Aihong<sup>1</sup>

1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. The Yellow River Water Environment Key Laboratory of Gansu Province, Lanzhou 730070, China

\*Corresponding author, E-mail: mayibo1985@126.com

**Abstract** In order to control antibiotic pollution from the source and achieve the purpose of "treating waste with waste", swine manure biochar (SMBC) was prepared from swine manure, and  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) was used as modifier to prepare modified swine manure biochar ( $\beta$ -SMBC). The composition, morphology, and structure of SMBC and  $\beta$ -SMBC were characterized by elemental analysis, specific surface area analysis, SEM, and FTIR. Taking tetracycline (TC) as the target pollutant, the effects of solution pH, adsorbent dosage, and temperature on TC adsorption by SMBC and  $\beta$ -SMBC were investigated, and the adsorption characteristics and mechanisms of SMBC and  $\beta$ -SMBC on TC in water were studied. The results showed that the pH of the solution had a greater effect on TC adsorption by SMBC and  $\beta$ -SMBC, and TC adsorption was more favorable under acidic conditions. The adsorption kinetics of SMBC and  $\beta$ -SMBC toward TC could be well described by the pseudo-second-order equation, and the adsorption process was mainly divided into two stages: liquid film diffusion and internal particle diffusion. Meanwhile, the Freundlich models could better describe the adsorption behavior of TC on SMBC and  $\beta$ -SMBC with maximum adsorption of 35.050 and 53.503 mg·g<sup>-1</sup>, respectively, and TC removal by  $\beta$ -SMBC was better than SMBC. The main adsorption mechanisms are electrostatic interaction, hydrogen bonding, and  $\pi$  -  $\pi$  interaction. The thermodynamic results indicated that the adsorption of TC by SMBC and  $\beta$ -SMBC was a spontaneous endothermic process. In conclusion,  $\beta$ -SMBC had a strong performance on TC adsorption and its reusability was excellent. Therefore,  $\beta$ -SMBC is a highly efficient and regenerable adsorbent material with application prospects in the field of antibiotic wastewater treatment.

**Keywords** swine manure; biochar;  $\beta$ -Cyclodextrin; tetracycline; adsorption mechanisms