

# 酸枣枝生物炭的制备及其对喹诺酮类 抗生素的吸附性能研究

赵旭<sup>1,2</sup>, 肖佩君<sup>1,2</sup>, 张冉<sup>1,2</sup>, 王若晨<sup>1,2</sup>, 菅田田<sup>3</sup>, 李佳洁<sup>1,2\*</sup>

(1.新疆兵团南疆化工资源利用工程实验室, 新疆阿拉尔 843300;  
2.塔里木大学化学化工学院, 新疆阿拉尔 843300;  
3.塔里木大学分析测试中心, 新疆阿拉尔 843000)

**摘要:**以酸枣枝作为原料分别采用煅烧法和  $ZnCl_2$  活化法制备生物炭(BC), 探究不同煅烧温度下其对水中莫西沙星(MFX)和氧氟沙星(OFLX)为代表的喹诺酮类抗生素的吸附性能影响。在最佳煅烧温度  $700^\circ C$  下制备了用  $ZnCl_2$  活化的生物炭(ZC-700), 并对其物理化学性质进行了表征分析。结果表明, ZC-700 等温吸附高度契合 Langmuir 模型, 动力学更符合准二级动力学模型, 说明吸附过程是化学单分子层吸附; 在  $45^\circ C$  时吸附容量更是达到了  $137.65\text{ mg/g}$  (MFX) 和  $135.87\text{ mg/g}$  (OFLX)。ZC-700 材料重复利用率高, 5次吸附再生之后仍高达 80.05% 以上的吸附性能。这些发现表明 ZC-700 可以作为一种去除水中喹诺酮类抗生素的低成本高效吸附材料。

**关键词:** 酸枣枝生物炭; 喹诺酮类抗生素; 吸附; 煅烧温度;  $ZnCl_2$

**中图分类号:** TH3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2026)S1-0191-09

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.032

## Preparation of ziziphus jujuba branch biochar and its adsorption properties for quinolone antibiotics

ZHAO Xu<sup>1,2</sup>, XIAO Pei-jun<sup>1,2</sup>, ZHANG Ran<sup>1,2</sup>, WANG Ruo-chen<sup>1,2</sup>, JIAN Tian-tian<sup>3</sup>, LI Jia-jie<sup>1,2\*</sup>

(1.Engineering Laboratory of Chemical Resources Utilization in South Xinjiang, Xinjiang Production and Construction Corps, Alar 843300, China; 2.College of Chemistry and Chemical Engineering, Tarim University, Alar 843300, China; 3.Tarim University Analytical Testing Center, Aral 843000, China)

**Abstract:** Biochar (BC) was prepared from ziziphus jujuba branches using calcination and  $ZnCl_2$  activation methods to investigate the effect of different calcination temperatures on the adsorption performance of quinolone antibiotics in water, represented by moxifloxacin (MFX) and ofloxacin (OFLX). At the optimal calcination temperature of  $700^\circ C$ ,  $ZnCl_2$ -activated biochar (ZC-700) was prepared, and its physicochemical properties were characterized and analyzed. The results showed that the isothermal adsorption of ZC-700 closely fit the Langmuir model, while the kinetics conformed more to the pseudo-second-order kinetic model, indicating that the adsorption process is a chemical monolayer adsorption. At  $45^\circ C$ , the adsorption capacity reached  $137.65\text{ mg/g}$  (MFX) and  $135.87\text{ mg/g}$  (OFLX). The ZC-700 material exhibited high reusability, maintaining over 80.05% of its adsorption capacity even after five cycles of adsorption and regeneration. These findings suggest that ZC-700 can serve as a low-cost and efficient adsorbent for removing quinolone antibiotics from water.

**Key words:** Ziziphus jujuba branch biochar; quinolone antibiotics; adsorption; calcination temperature;  $ZnCl_2$

喹诺酮类抗生素被广泛用于农业、医疗和畜牧等领域<sup>[1]</sup>, 在当前是最重要的抗菌剂之一<sup>[2]</sup>。但喹诺酮类抗生素不能经人体完全代谢, 且含抗生素的工业废水、医疗废水、养殖业的废水以及城市污水的非法排放均会造成环境中喹诺酮类抗生素的残留增加<sup>[3]</sup>。此外, 由于其生物降解性低且极性高, 喹诺酮类抗生素在环境中具有持久性, 30%~90%的此类抗生素以原始化合物的形式被排泄出来, 并进入土壤、沉积物 and 水中, 会对环境水生生态系统造成严重破坏, 危害人体健康<sup>[4]</sup>。因此, 去除喹诺酮类抗生

素迫在眉睫。现开发的喹诺酮类抗生素去除方法主要有3种, 包括吸附法<sup>[5]</sup>、化学氧化法<sup>[6]</sup>和光催化降解法<sup>[7]</sup>等。吸附法兼顾成本低、易操作、去除效率高等优势广受研究人员推崇。其中, 生物炭最近因其高成本效益、易于获取生物质、减缓气候变化和改善土壤质量而成为污水处理的有效材料<sup>[8-9]</sup>。

目前, 由稻草<sup>[10]</sup>、小麦草<sup>[11]</sup>和竹子<sup>[12]</sup>制成的生物炭已被广泛报道。南疆地区的阿拉尔市红枣资源丰富, 在开采、加工和利用过程中会产生大量枣废弃物(枣枝、枣叶)可作为生物炭丰富的原料来源。将

收稿日期: 2026-01-21; 修回日期: 2026-03-15

基金项目: 塔里木大学校长基金项目(TDZKSS202421)

作者简介: 赵旭(2004-), 女, 本科生, 研究方向为生物质资源高效利用, 3348065038@qq.com; 李佳洁(1998-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为生物质资源高效利用, 通讯联系人, 120230102@taru.edu.cn。

枣废弃物掩埋或焚烧会污染环境并浪费资源。枣树枝干中高含量的纤维素、半纤维素和木质素使其具有更大的表面积、更多的可移动物质以及更高的碳含量,这些都超过了由动物废弃物和城市固体废弃物制得的生物炭<sup>[13-14]</sup>。因此,对于废物生物质的再利用而言,最佳选择之一是通过热解过程生产增值的生物炭,实现“以废治废”的资源化利用目标。

在此背景下,本研究评估在不同温度(即 400、500、600、700、800℃)下从酸枣枝中制得的生物炭作为喹诺酮类抗生素[莫西沙星(MFX)和氧氟沙星(OFLX)作为模型]的吸附剂的直接利用情况。具体而言,通过等温、热力学和动力学分析评估其吸附性能,并考虑溶液 pH 和 Zeta 电位的影响,以期制备一种经济高效的喹诺酮类抗生素吸附材料,为今后吸附剂的开发和水体净化提供更多研究思路和实用价值。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、仪器与试剂

材料:酸枣枝采自塔里木大学园艺学院园艺实验站。

仪器:FA-1004 型分析电子天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司);TU-1901 型紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);90 Plus Zeta 型电位分析仪(美国布鲁克海文仪器公司);101-4 型数显鼓风干燥箱(深圳林茂科技有限公司);IRAffinity-1S 型傅里叶红外光谱仪(日本岛津仪器有限公司);STA-449-F5 型同步热分析仪(德国耐驰公司);Apreo-S 型可变真空超高分辨场发射扫描电镜(美国赛默飞公司);PHS-3C 型 pH 计(上海仪电科学仪器公司);ZWY-2102C 型数显恒温摇床(常德高德仪器制造公司)。

试剂:莫西沙星(分析纯)、氧氟沙星(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、甲醇(分析纯)、氯化锌(分析纯)、硝酸钠(分析纯)、无水碳酸钠(化学纯)、浓盐酸(分析纯)。

### 1.2 不同温度酸枣枝生物炭的制备

首先用去离子水洗净酸枣枝,去除表面杂质后放入鼓风干燥箱中,于 80℃ 烘干 24 h,取出后放入粉碎机粉碎,储存好备用。称取 10 g 酸枣枝粉末加入坩埚后置于马弗炉煅烧,分别烧制 400、500、600、700、800℃ 这 5 个温度梯度的生物炭,升温速率为 8℃/min,煅烧 2 h。冷却至室温后用去离子水反复浸洗<sup>[1]</sup>,用去离子水反复洗涤至上清液为中性,标

记生物炭材料为 BC-400、BC-500、BC-600、BC-700、BC-800,于 105℃ 烘箱中干燥 8 h,冷却至室温后装入自封袋,存放干燥器备用。

### 1.3 ZnCl<sub>2</sub> 活化生物炭的制备

将烘干的酸枣枝粉末完全浸入 2 mol/L ZnCl<sub>2</sub> 溶液中,置于磁力搅拌器上充分混合 2 h 后,用保鲜膜包裹烧杯后放入鼓风干燥箱中,设置保温温度为 105℃,干燥 24 h 后取出样品,待冷却至室温后装入坩埚后置于马弗炉,设置加热速率为 7.8℃/min,保温 2 h。煅烧后用 50 mL 2 mol/L HCl 混合,放入烘箱中于 65℃ 处理 6 h。最后用去离子水洗涤,直至完全除去过量的酸,将所得产品在 105℃ 烘箱中干燥 6 h,将样品标记为 ZC 并储存在干燥器中。

### 1.4 生物炭的材料表征

#### 1.4.1 扫描电镜和红外光谱分析

采用扫描电镜对酸枣枝粉末和用其煅烧的 2 类生物炭的表面形貌进行分析,选择放大倍数 2 000 倍,观察的特征尺寸范围为 20~50 μm。并将前述实验所制未活化生物炭(BC)和活化生物炭(ZC)生物炭材料与 KBr 粉末放入烘箱中恒温干燥 5 h,每次取 5 mg 炭样品与 100 mg KBr 粉末混合加入石英研钵后顺着同一方向研磨均匀,直至混合后的样品呈均匀的细粉状,再用细勺转移到模具中进行压片。设定机器扫描的波长范围为 500~4 000 cm<sup>-1</sup>,累计扫描 42 次,用 KBr 粉末压片做背景,进行背景扫描后放入所压的炭样品的片,在电脑上点击样品扫描,待扫描结束后观察红外图像。

#### 1.4.2 热重分析

将小坩埚放入马弗炉中,设置升温速率为 10℃/min 煅烧 2 h。待马弗炉降温后取出坩埚备用,再把酸枣枝粉末干燥后加入小坩埚,用镊子夹放入样品放置区固定好后,在氮气氛围下对干燥后的酸枣枝粉末进行热重分析。在电脑上设置程序的测试温度范围为 30~800℃,升温速率 5℃/min 恒定。

#### 1.4.3 Zeta 电位测试

采用 Zeta 电位检测仪来表征不同 pH 环境下实验材料的表面电荷变化及胶体稳定性,测试在 pH 为 3.0~11.0 的环境中进行,观察酸枣枝生物炭的表面电荷变化情况。

### 1.5 吸附性能

#### 1.5.1 标准曲线测定

制备浓度梯度依次为 2、4、6、8、10 mg/L 的 MFX 水溶液和 5、7、9、11、13 mg/L 的 OFLX 水溶液,在波长为 296 nm(MFX)和 294 nm(OFLX)的特定

条件下,用紫外分光光度计分别测量其各自的吸光度,每个浓度平行测定3次,吸光度取平均值。将实验所测的吸光度-浓度数据用 Origin 进行线性拟合,根据拟合结果(图1、图2)得出 MFX、OFLX 的标准曲线公式如式(1)、式(2)所示。

MFX:

$$C_{\text{MFX}}(\text{mg/L}) = 0.070\ 04 + 0.013\ 6 \\ R^2 = 0.999\ 6 \quad (1)$$

OFLX:

$$C_{\text{OFLX}}(\text{mg/L}) = 0.054\ 55A + 0.009\ 55 \\ R^2 = 0.999\ 9 \quad (2)$$

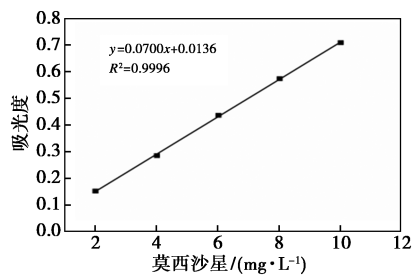


图1 MFX 标准曲线

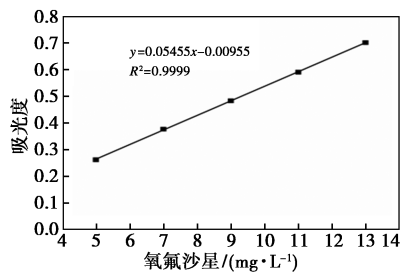


图2 OFLX 标准曲线

### 1.5.2 吸附实验

本研究将标记的 BC 和 ZC 材料添加到不同浓度 MFX、OFLX 溶液内进行系列的吸附实验。BC 和 ZC 炭材料吸附 MFX、OFLX 的吸附容量( $q_e$ )按式(3)计算。

$$q_e = [(C_0 - C_e)V]/m \quad (3)$$

式中, $q_e$ 为吸附容量,mg/g; $C_0$ 为 MFX、OFLX 初始的浓度,mg/L; $C_e$ 为 MFX、OFLX 平衡时的浓度,mg/L; $V$ 为 MFX、OFLX 溶液的体积,L; $m$ 为吸附剂的质量,g。

### 1.5.3 pH 的影响

用盐酸和氢氧化钠在锥形瓶中调配的不同 pH 的溶剂,配制梯度从 pH=2 到 pH=11、每个梯度 pH 梯度为 1 的 MFX、OFLX 的溶液,再在不同 pH 的 MFX、OFLX 溶液中投入 10 mg ZC 材料,放入振荡器中振荡 12 h 后达到吸附平衡,取出后用注射器吸取上清液,过 0.22  $\mu\text{m}$  有机相滤膜,将所得滤液加入

石英比色皿,在 296 nm (MFX)、294 nm (OFLX) 的波长下测定其吸光度,用式(1)~式(3)计算其吸附量。

### 1.5.4 吸附再生实验

在 10 mg/L 的初始浓度下进行吸附实验,生物炭材料投加量为 0.25 g/L,待平衡后,过滤分离收集吸附平衡的炭材料,再用甲醇进行解吸 MFX、OFLX,最后,把再生酸枣枝生物炭用去离子水洗涤,循环使用。本研究进行了 5 次循环吸附-解吸实验,目的是为了更全面地评估生物炭材料的重复利用性能和其吸附效率。

### 1.6 吸附动力学模型

为了研究活化后的 ZC 材料的吸附动力学特性,本研究采用了颗粒内扩散模型和 2 种经典的动力学模型对研究数据进行拟合与分析,分别是准一级动力学模型 (PFO) 和准二级动力学模型 (PSO)。计算 MFX 和 OFLX 在任意时刻的吸附容量见式(4)。

$$q_t = [(C_0 - C_t) \times V]/m \quad (4)$$

式中, $C_t$  (mg/L) 和  $q_t$  (mg/g) 分别为在时间为  $t$  (min) 时 MFX 和 OFLX 的浓度和吸附剂对 MFX 和 OFLX 的吸附容量。

准一级动力学模型的数学描述如式(5)、式(6)所示。

$$dq_t/dt = K_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (6)$$

准二级动力学模型的数学描述如式(7)、式(8)所示。

$$dq_t/dt = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_2 t \quad (8)$$

粒子内扩散模型的数学描述如式(9)所示。

$$Q_t = K_{id}t^{1/2} + C \quad (9)$$

式中, $Q_t$ 为  $t$  时刻的 MFX、OFLX 吸附量,mg/g; $q_e$ 为达到吸附平衡时的 MFX、OFLX 吸附量,mg/g; $t$ 为吸附 MFX、OFLX 所需的时间,min; $K_1$ 为准一级动力学常数, $\text{min}^{-1}$ ; $K_2$ 为准二级动力学常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ ; $C$ 为受边界层影响程度; $K_{id}$ 为粒子内扩散速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{0.5})$ 。

### 1.7 等温吸附模型和热力学研究

#### 1.7.1 等温吸附模型

本研究采用了 2 种经典的理论框架来进一步分析吸附机理,分别是 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型。Langmuir 模型其基本假设是:(1)气体在固体表面的吸附行为发生在一个均匀、无交互作

用的单分子层上;(2)各个吸附分子之间无相互作用力,最大吸附量由吸附位点数量限制。与之相对, Freundlich 模型是一个基于研究实验的经验式,但由于它简单方便,应用是相当广泛。其假定固液吸附过程发生在非均匀的相界面,而且是多分子层吸附,各个吸附位点能量不同,吸附等温式反映浓度和吸附量式为非线性关系。两者吸附等温式如式(10)~式(12)所示。

Langmuir 模型:

$$C_e/q_e = 1/(k_L q_{\max}) + C_e/q_{\max} \quad (10)$$

$$R_L = 1/(1 + k_L C_0) \quad (11)$$

Freundlich 模型:

$$\ln a = \ln k_F + 1/n \ln C_e \quad (12)$$

式中,  $C_e$  为 MFX、OFLX 吸附平衡时浓度, mg/L;  $q_e$  为 MFX、OFLX 的 Langmuir 吸附等温式的平衡吸附量, mg/g;  $a$  为 MFX、OFLX 的 Freundlich 吸附等温式的平衡吸附量, mg/g;  $q_{\max}$  为 MFX、OFLX 理论最大吸附量, mg/g;  $k_L$ 、 $k_F$  分别为 MFX、OFLX 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附常数, L/mg; 当  $1/n$  小于 1 时, 利于吸附进行, 相反当  $1/n$  大于 1 时, 吸附较难发生。

### 1.7.2 热力学研究

在吸附质经过外扩散和内扩散到吸附剂上被吸附的过程中该系统的状态函数(如熵值、焓和吉布斯自由能)都会发生变化,为了研究吸附过程的吸放热情况、固液界面随机性的增减以及吸附能否自发进行等行为,本研究对吸附过程进行了热力学分析,式(13)~式(17)为吸附过程中热力学参数的计算公式。

$$K = q_e/C_e \quad (13)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (14)$$

$$\ln K = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (15)$$

$$\Delta H = -\text{Slope} \times R \quad (16)$$

$$\Delta S = \text{Intercept} \times R \quad (17)$$

式中,  $R$  为理想气体常数, J/(mol·K);  $T$  为温度, K;  $\Delta H$  为吸附 MFX、OFLX 过程的焓变, kJ/mol;  $\Delta S$  为吸附 MFX、OFLX 过程的熵变, J/(mol·K); Slope、Intercept 为  $\ln K$  对  $1/T$  拟合曲线的斜率与截距。

## 2 结果与分析

### 2.1 表面形貌分析

电镜结果(图 3)显示,酸枣枝粉末[图 3(a)]是表面较光滑的片状结构,经过煅烧后生物炭拥有大量孔隙的不规则块状结构。BC-400[图 3(b)]孔隙较小且分布分散。从 BC-500[图 3(c)]到 BC-700[图 3(e)],随煅烧温度升高至 700℃,孔隙逐渐增

大、数量增多<sup>[15]</sup>。但 BC-800[图 3(f)]表面孔隙出现坍塌、破坏,表明在 800℃ 下,BC 表面结构被破坏。综上,推测 BC-700 有较好的吸附潜力<sup>[4]</sup>。

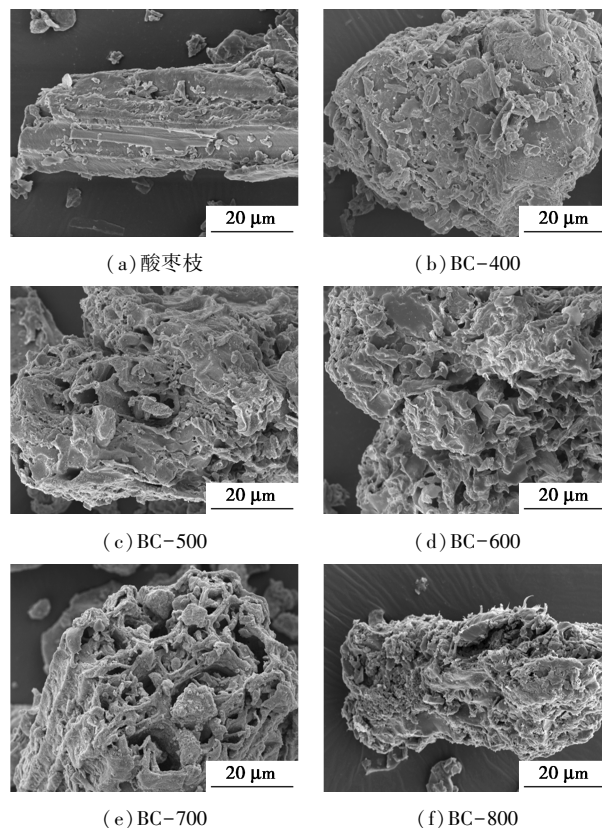


图 3 原材料酸枣枝粉末与 BC 生物炭的扫描电镜图

ZC-700 与 BC-700 的扫描电镜图如图 4 所示,从图像上可以清晰地观察到 ZC-700 的孔隙数量较多且粗糙,具备优良的吸附潜力<sup>[4]</sup>。

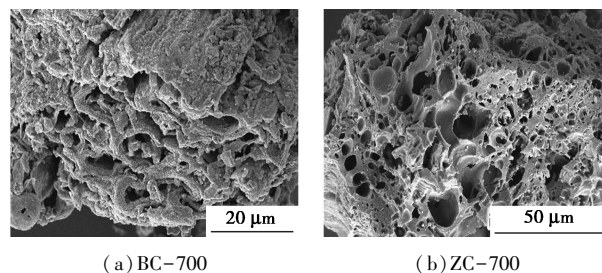
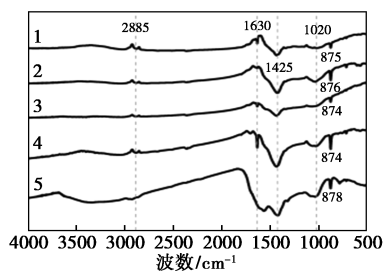


图 4 扫描电镜图

### 2.2 红外光谱表征

实验材料的红外光谱图如图 5 所示,BC 在约 2 885  $\text{cm}^{-1}$  处出现 C—H 伸缩振动特征峰,说明含有 C—H 官能团;在 1 630  $\text{cm}^{-1}$  左右出现的特征峰,说明酸枣枝在热解过程中纤维素和半纤维素降解产生了含 C=O 的羰基官能团;1 425  $\text{cm}^{-1}$  是酸枣枝木质素分解后由于芳香族结构富集产生的 C=C 伸缩振动吸收峰;1 020  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰是由酸枣枝纤维素和

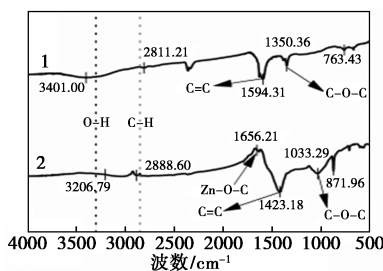
半纤维素的含氧官能团(主要是羟基和醚键)中的C—O—C或C—OH振动而引起的;在 $874\sim 878\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰对应芳香环上C—H的面外弯曲振动。随着酸枣枝煅烧温度的提高,表面官能团的相对含量减少,表明煅烧温度升高会减少生物炭表面的官能团,从而影响到材料的吸附性能<sup>[16]</sup>。



1—800°C; 2—700°C; 3—600°C; 4—500°C; 5—400°C

图5 不同温度下BC(未活化生物炭)红外光谱图

BC-700与ZC-700的红外光谱对比图如图6所示。BC-700在 $3401\text{ cm}^{-1}$ 左右出现O—H官能团伸缩振动引起的宽特征峰,而ZC-700由于受到 $\text{ZnCl}_2$ 的强脱水作用,部分羟基脱水分解,O—H峰强度减弱并偏移至 $3206\text{ cm}^{-1}$ ;  $2811\sim 2888\text{ cm}^{-1}$ 处BC-700和ZC-700都出现脂肪族 $\text{CH}_2$ 或 $\text{CH}_3$ 的伸缩振动特征峰,高温会使脂肪族结构几乎完全分解,故二者在此处的峰值强度都很弱。ZC-700在 $1656\text{ cm}^{-1}$ 左右出现新峰,可能与 $\text{ZnCl}_2$ 残留或 $\text{Zn—O—C}$ 络合物有关;  $1423\text{ cm}^{-1}$ 处由于 $\text{ZnCl}_2$ 活化促进了木质素的深度分解和碳骨架的重排,形成更有序的C=C振动使得峰值显著增强,且高温活化后可能形成类石墨微晶结构,导致峰进一步尖锐化;在 $1200\text{ cm}^{-1}$ 出现的新峰,推测与 $\text{ZnCl}_2$ 活化过程中生成的 $\text{Zn—O—C}$ 络合物有关;在 $550\sim 756\text{ cm}^{-1}$ 出现的特征峰对应 $\text{ZnCl}_2$ 活化特有的 $\text{ZnO}$ 的振动<sup>[19]</sup>。综上,ZC-700较BC-700芳香性大幅增强,同时表面官能团种类增多,孔隙结构与表面官能团



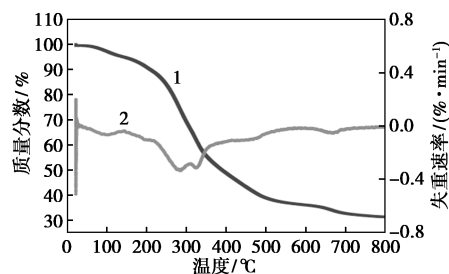
1—BC-700; 2—ZC-700

图6 BC-700与ZC-700的红外光谱对比图

的变化共同促进了ZC-700对MFV和OFLX的吸附,提高了其吸附性能<sup>[4,20]</sup>。

### 2.3 热重分析

热重曲线(图7)显示酸枣枝粉末在 $25\sim 800^\circ\text{C}$ 下温度和重量损失的非线性关系。酸枣枝粉末的重量损失总共可划分为3个阶段,第1阶段为 $25\sim 150^\circ\text{C}$ ,由于温度的升高导致酸枣枝粉末的自由水蒸发所引起的重量损失;第2阶段为 $150\sim 300^\circ\text{C}$ ,由酸枣枝粉末的木质素、纤维素以及半纤维素发生受热分解<sup>[21-22]</sup>;第3阶段为 $300\sim 800^\circ\text{C}$ ,由木质素发生还原反应和其反应的中间产物发生分解的副反应引起的质量损失。另外,由图可以观察到在 $700^\circ\text{C}$ 时重量损失趋于稳定<sup>[15]</sup>。

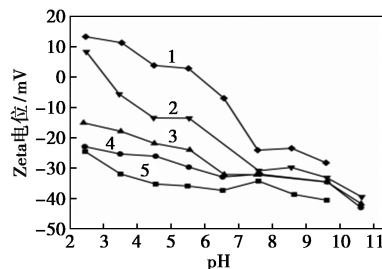


1—热重曲线(TGA); 2—微分热重曲线(DTG)

图7 酸枣枝粉末的热重

### 2.4 Zeta 电位分析

Zeta 电位测试结果(图8)表明,相同pH下,Zeta 电位随煅烧温度升高而降低,且 $\text{pH}<7$ 时,电位下降明显, $\text{pH}>7$ 时Zeta 电位随pH变化率显著增大,表明吸附过程应该控制在 $\text{pH}$ 小于或等于7,实验后续进行的pH对吸附能力的影响实验也证实了这一猜测<sup>[23]</sup>。



1—BC-400; 2—BC-500; 3—BC-600; 4—BC-700; 5—BC-800

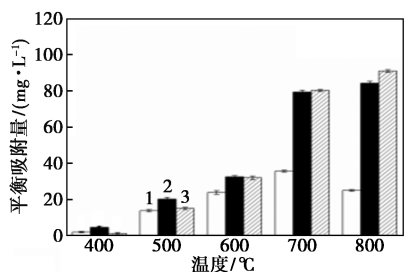
图8 不同生物炭材料Zeta 电位图

### 2.5 吸附性能

#### 2.5.1 不同温度生物炭的吸附效率测定

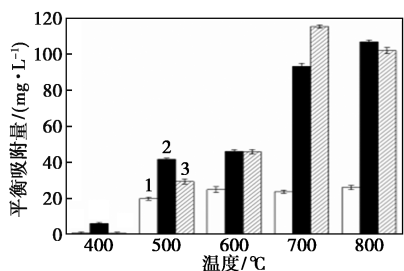
在 $400, 500, 600, 700, 800^\circ\text{C}$ 这5个温度下进行酸枣枝生物炭批次吸附实验,分别配制MFV、OFLX溶液,浓度为 $10, 50, 75\text{ mg/L}$ ,准确称取BC-400、

BC-500、BC-600、BC-700、BC-800,以 0.25 g/L 的投加量与系列浓度的 MFX 和 OFLX 溶液混合,用离心管装好放入振荡器中振荡 12 h 达到平衡。吸附实验(图 9、图 10)结果证实,BC-700 的吸附性能优于其他温度制备的生物炭。



1—MFX-10 mg/L;2—MFX-50 mg/L;3—MFX-75 mg/L

图 9 不同煅烧温度对不同浓度 MFX 的吸附量



1—OFLX-10 mg/L;2—OFLX-50 mg/L;3—OFLX-75 mg/L

图 10 不同煅烧温度对不同浓度 OFLX 的吸附量

### 2.5.2 溶液 pH 的影响

在溶液的不同 pH 下进行了批量吸附实验,实验结果如图 11、图 12 所示。结果显示 ZC-700 对 MFX、OFLX 的吸附量在 pH=7 时达到最佳,在 pH 为 2~6 的酸性条件下,带正电的 MFX、OFLX 和 ZC 表面之间存在静电斥力,斥力随 pH 升高而增强,导致吸附质与吸附剂接触困难,吸附 MFX、OFLX 过程受阻进而导致 ZC-700 的吸附容量较低<sup>[17]</sup>;在 pH 为 6.0~8.0 时,由于去质子化会降低 ZC-700 与 MFX、OFLX 的静电斥力,吸附能力会逐渐增大并达到稳定,这是由于氢键和  $\pi-\pi$  的相互作用强于阳离子- $\pi$  相互作用和离子交换作用主导了吸附过

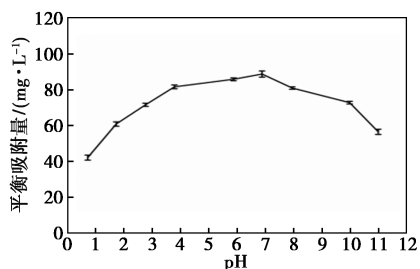


图 11 不同 pH 对 MFX 吸附的影响

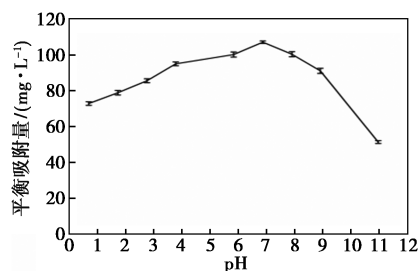
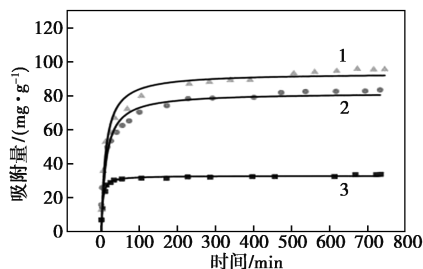


图 12 不同 pH 对 OFLX 吸附的影响

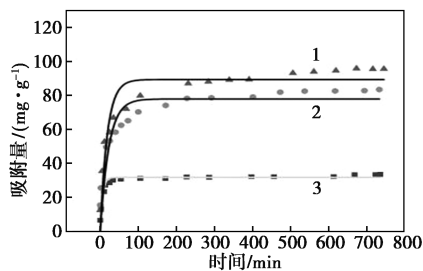
程<sup>[18]</sup>。当 pH 为 9~11 时,MFX、OFLX 的存在形式发生变化,在溶液中变为主要以负离子的形式存在,且随着 pH 的增加,负电荷会加强,进而静电斥力增强,ZC-700 的吸附能力也相应降低<sup>[4]</sup>。

### 2.6 吸附动力学研究

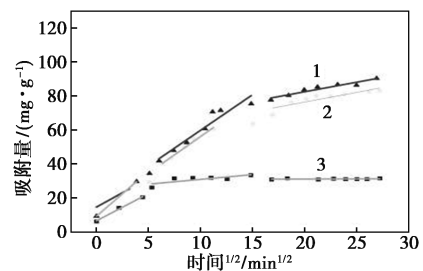
为了探究 ZC-700 的吸附 MFX 和 OFLX 过程,实验通过采用准一级动力学模型(PFO)、准二级动力学模型(PSO)和颗粒内扩散模型来拟合实验所测数据,找到最佳的动力学模型来描述吸附过程(图 13、图 14)。用 Origin 非线性拟合生成的相关系数



(a) MFX 的 PFO



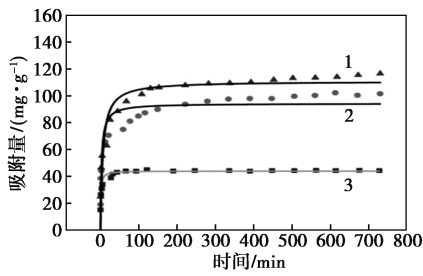
(b) MFX 的 PSO



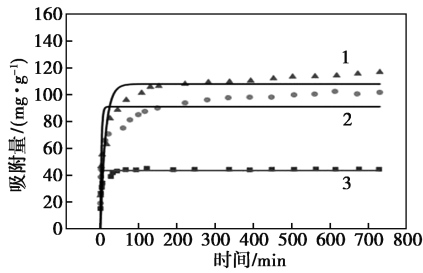
(c) 颗粒内扩散模型

1—MFX-10 mg/L;2—MFX-50 mg/L;3—MFX-75 mg/L

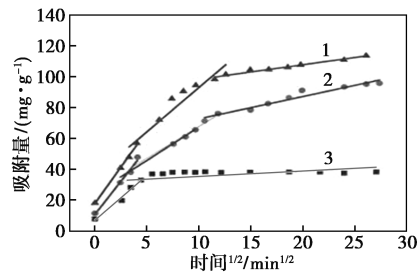
图 13 ZC-700 吸附 MFX 的吸附模型和颗粒内扩散模型



(a) OFLX 的 PSO



(b) OFLX 的 PSO



(c) 颗粒内扩散模型

1—OFLX-10 mg/L; 2—OFLX-25 mg/L; 3—OFLX-50 mg/L

图 14 ZC-700 吸附 OFLX 的吸附模型和颗粒内扩散模型

$R^2$  见表 1 动力学参数,其值用于评估模型拟合效果,值越大说明拟合的效果越好。

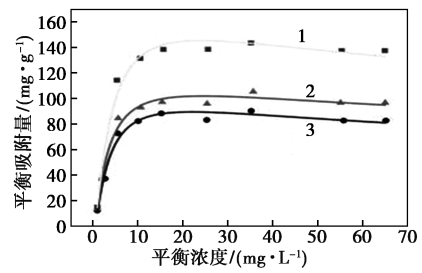
结果显示,ZC-700 吸附 MFX 和 OFLX 的过程都与准二级动力学模型(PSO)高度相关,表明吸附过程同时受化学吸附与物理吸附的控制,但化学吸附为吸附过程的速率控制步骤<sup>[20]</sup>。二者实验数据拟合的颗粒内扩散模型拟合的线性曲线也均未通过原点,说明颗粒内扩散不是控制 ZC-700 吸附 MFX 和 OFLX 的吸附速率唯一因素(表 1)。

表 1 动力学拟合参数

吸附质	浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	准一级模型			准二级模型		
		$K_1$	$q_e$	$R^2$	$K_2$	$q_e$	$R^2$
MFX	10	0.2428	32.36	0.8922	0.0148	33.60	0.9365
	25	0.0790	78.47	0.8225	0.0016	78.87	0.9080
	50	0.0752	89.26	0.8663	0.0014	91.25	0.9479
OFLX	10	0.4062	44.42	0.6506	0.0216	44.59	0.7513
	25	0.1025	91.96	0.7482	0.0017	98.16	0.8461
	50	0.1097	109.39	0.7357	0.0018	113.92	0.8550

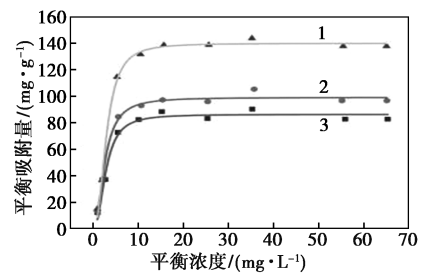
## 2.7 吸附等温线和热力学研究

吸附等温线模型描述一定温度下,吸附平衡时溶液中吸附质浓度与吸附剂吸附量的关系,是研究溶质分子和吸附剂表面之间相互作用的常用方法。为了研究和检验温度对 ZC-700 吸附 MFX、OFLX 的影响,应用 Langmuir 和 Freundlich 2 种不同的吸附模型来拟合,等温吸附参数如表 2 所示,拟合结果如图 15~图 18 所示。



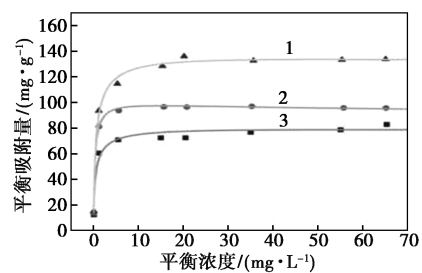
1—45°C; 2—35°C; 3—25°C

图 15 ZC-700 吸附 MFX 的 Langmuir 等温吸附模型



1—45°C; 2—35°C; 3—25°C

图 16 ZC-700 吸附 MFX 的 Freundlich 等温吸附模型



1—45°C; 2—35°C; 3—25°C

图 17 ZC-700 吸附 OFLX 的 Langmuir 等温吸附模型

拟合结果表明,ZC-700 对 2 种抗生素的吸附去除都为发生在均质表面的单分子层吸附,且在 45°C 时,ZC-700 的吸附量达到最大,分别高达 137.65 mg/g(MFX)和 135.87 mg/g(OFLX)(表 2)。

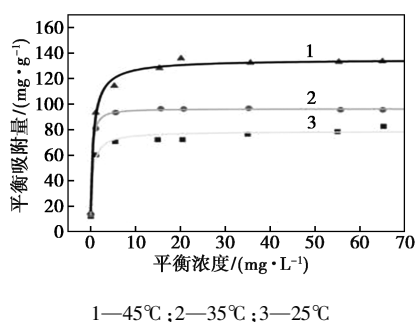


图 18 ZC-700 吸附 OFLX 的 Freundlich 等温吸附模型

表 2 等温吸附模型拟合参数

吸附质	温度/ ℃	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$k_L /$ ( $L \cdot$ $mg^{-1}$ )	$q_{max} /$ ( $mg \cdot$ $g^{-1}$ )	$R^2$	$k_F$	$1/n$	$R^2$
MFX	25	2.13	86.27	0.9758	11.35	0.2075	0.9774
	35	2.09	99.08	0.9881	15.43	0.2050	0.9794
	45	2.07	137.65	0.9940	15.27	0.2212	0.9784
OFLX	25	4.27	78.96	0.9687	53.11	-0.2625	0.9615
	35	4.19	96.36	0.9994	76.52	-0.2407	0.9981
	45	4.07	135.87	0.9818	85.07	-0.3117	0.9931

为进一步探究吸附的可行性和热力学参数,本文计算出吸附过程中的热力学参数(表 3)。结果表明,ZC-700 吸附 MFX、OFLX 过程均为放热反应,且吸附过程为无序性增加的熵增过程,吸附过程  $\Delta G < 0$ ,过程能自发反应。

表 3 吸附热力学参数

吸附质	温度/ ℃	$\Delta H /$ ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	$\Delta S /$ ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )	$\Delta G /$ ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )
MFX	25	-1.1303	0.0025	-1.8743
	35			-1.8886
	45			-1.9244
OFLX	25			-3.5983
	35	-1.8866	0.0058	-3.6705
	45			-3.7128

### 2.8 吸附再生实验

ZC-700 对 MFX、OFLX 溶液的吸附性能如图 19 所示,解吸次数由 1 次增加到 5 次,解吸后的吸附能力均在 80% 以上,表明 ZC-700 的吸附能力并未大幅度降低。

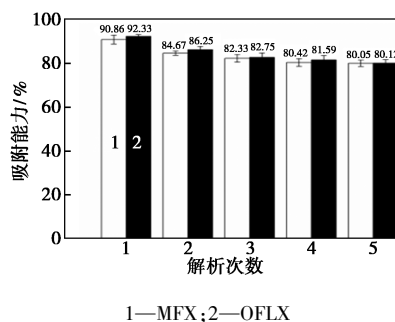


图 19 ZC-700 解吸再生图

### 3 结论

本研究制备了不同煅烧温度的生物炭。经比较,700℃的煅烧温度使生物炭形成了较多的孔隙,并对 MFX 和 OFLX 显示出较高的吸附性能。为了提高吸附效果,在 700℃下制备了经  $ZnCl_2$  活化的酸枣枝生物炭,结果表明,活化后表面粗糙,形成了较大的孔隙,ZC-700 对 MFX 和 OFLX 的吸附效果明显优于 BC-700,最大吸附容量分别为 137.65 mg/g (MFX) 和 135.87 mg/g (OFLX),ZC-700 具有广泛的 pH 适应性(3.0~11.0)。解吸再生实验表明,经过 5 次吸附-解吸循环,ZC 对 MFX 和 OFLX 的吸附能力仍能保持在 80% 以上。本研究为废弃物的应用提供方向,为水体修复提供方法,具有环境友好和可持续发展的意义。

### 参考文献

- [1] 安婧,高程程,王宝玉,等.生物炭对外源抗生素及其抗性基因的吸附行为与去除机制[J].生态学杂志,2021,40:1210-1221.
- [2] Pico Y, Andreu V. Fluoroquinolones in soil-risks and challenges [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 387: 1287-1299.
- [3] Chen G, Yu Y, Liang L, et al. Remediation of antibiotic wastewater by coupled photocatalytic and persulfate oxidation system; A critical review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 408: 124461.
- [4] Ouyang E, Zhang R, Fu W, et al. Facile synthesis of bamboo biochar for efficient adsorption of quinolone antibiotics; Effects and mechanisms [J]. ACS Omega, 2024, 9(49): 48618-48628.
- [5] Bar-On Y M, Phillips R, Milo R, et al. The biomass distribution on Earth [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2018, 115(25): 6506-6511.
- [6] Gao B, Li P, Yang R, et al. Investigation of multiple adsorption mechanisms for efficient removal of ofloxacin from water using lignin-based adsorbents [J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 637.
- [7] Peng H, Pan B, Wu M, et al. Adsorption of ofloxacin on carbon nanotubes: Solubility, pH and cosolvent effects [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 211/212: 342-348.

- [8] Wang L, Li Y, Xu L, *et al.* Rice straw pretreatment using cow breeding wastewater for methane production[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 346: 126657.
- [9] Tan J, Huang J, Yuan J, *et al.* Novel supramolecular deep eutectic solvent-enabled in-situ lignin protection for full valorization of all components of wheat straw[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 388: 129722.
- [10] Chioma A O, Olubunmi O A, Samson O O, *et al.* Potential application and regeneration of bamboo biochar for wastewater treatment: A review[J]. *Advanced Bamboo Science*, 2023, 2: 100012.
- [11] Lian F, Xing B S. Black carbon (biochar) in water/soil environments: Molecular structure, sorption, stability, and potential risk[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(23): 13517-13532.
- [12] Lu Z, Deng F, He R, *et al.* A pass-through solid-phase extraction clean-up method for the determination of 11 quinolone antibiotics in chicken meat and egg samples using ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Microchemical Journal*, 2019, 151: 104213.
- [13] Deng J, Li X, Wei X, *et al.* Hybrid silicate-hydrochar composite for highly efficient removal of heavy metal and antibiotics: Coadsorption and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124097.
- [14] Hu C, Jiang J, An Y, *et al.* A novel self-floating silica adsorbent for antibiotic ciprofloxacin and nickel(II) ion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132227.
- [15] Wang B, Dai X, Ma Y, *et al.* Nitrogen-rich porous biochar for highly efficient adsorption of perchlorate: Influencing factors and mechanism[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 110293.
- [16] Oni B A, Oziegbe O, Olawole O O. Significance of biochar application to the environment and economy[J]. *Annals of Agricultural Sciences*, 2019, 64(2): 222-236.
- [17] Wang M, Li G, Huang L, *et al.* Study of ciprofloxacin adsorption and regeneration of activated carbon prepared from *Enteromorpha prolifera* impregnated with  $H_3PO_4$  and sodium benzenesulfonate[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 139: 36-42.
- [18] Chen S, Qiu L, Cheng H. Carbon-based fibers for advanced electrochemical energy storage devices[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(5): 2811-2878.
- [19] Kovalakova P, Cizmas L, McDonald T J, *et al.* Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review[J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126351.
- [20] 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.
- [21] Fu K, Yue Q, Gao B, *et al.* Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 740-748.
- [22] Wang B, Xu X, Tang H, *et al.* Highly efficient adsorption of three antibiotics from aqueous solutions using glucose-based mesoporous carbon[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 528: 147008.
- [23] Wang Y, Liu L, Cheng H. Gas adsorption characterization of pore structure of organic-rich shale: Insights into contribution of organic matter to shale pore network[J]. *Natural Resources Research*, 2021, 30(3): 2047-2063. ■
- (上接第190页)
- [17] 张雪建, 王舜, 张帅, 等. PFTS 改性  $Fe_3O_4@SiO_2$  催化剂对费托合成产物分布的影响[J]. *低碳化学与化工*, 2025, 50(5): 93-100.
- [18] 吴建民, 孙启文. 费托合成钴基催化剂颗粒内的传递反应行为分析[J]. *低碳化学与化工*, 2023, 48(1): 64-71.
- [19] Ahmed E, Marwa F, Yoshihisa M, *et al.* Syngas to FCC-like gasoline range hydrocarbons with upgraded light olefin selectivity catalyzed by readily synthesized Fe-MOF[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473: 145125.
- [20] 张伟. 基于葡萄糖水热法制备功能性纳米材料及其应用的研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [21] 詹晟, 张沛, 刘永珍, 等. 低温费托合成用 Fe 基催化剂的制备及性能研究[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2025, 23(2): 30-35.
- [22] 周心悦, 薛同晖, 李福双, 等. 费托合成铁基催化剂研究进展[J]. *当代化工*, 2022, 51(12): 2957-2963.
- [23] Sun J, Chen Y, Chen J. Towards stable Fe-based catalysts with suitable active phase for Fischer-Tropsch synthesis to lower olefins[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 91: 34-37.
- [24] Miloš M, Ljiljana Ž, Nikola N, *et al.* Effects of catalyst activity, particle size and shape, and process conditions on catalyst effectiveness and methane selectivity for Fischer-Tropsch reaction: A modeling study[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56, 10: 2733-2745.
- [25] 刘世君, 蒋倩, 陈晓丽, 等.  $Fe_2O_3+HZSM5$  双功能催化剂的制备及其费托合成催化性能[J]. *新能源进展*, 2025, 13(2): 223-229.
- [26] Wei Y, Luo D, Yan L, *et al.* Glucose-induced monodisperse iron oxide/graphene oxide catalysts for efficient Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Energy Fuels*, 2021, 35(5): 4428-4436. ■