复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
Engineering Village

球磨-碱活化改性椰壳生物炭对恩诺沙星吸附性能

校导 郑丽丽 郑晓燕 杨旸 艾斌凌 盛占武

Modification of coconut shell biochar by ball milling with an alkali for enrofloxacin adsorption

XIAO Dao, ZHENG Lili, ZHENG Xiaoyan, YANG Yang, AI Binling, SHENG Zhanwu

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240003.001

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

共热解法制备方解石/生物炭复合材料及其吸附Pb(II)性能和机制

Preparation of calcite/biochar composite by co-pyrolysis and its adsorption properties and mechanism for Pb(II)

复合材料学报. 2021, 38(12): 4282-4293 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210309.002

海藻酸钙@Fe_3O_4/生物碳磁性复合材料的制备及其对Co (II)的吸附性能和机制

Preparation and characterization of calcium alginate@Fe_3O_4/biochar magnetic microsphere and its adsorption characteristics and mechanism for Co(II)

复合材料学报. 2018, 35(6): 1549-1557 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180111.001

生物质炭/ZnO复合材料的制备及其吸附-光催化性能

Preparation and adsorption-photocatalysis properties of biochar/ZnO composites

复合材料学报. 2019, 36(9): 2187-2195 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190109.004

农林废物生物炭/高密度聚乙烯复合材料的制备与性能

Preparation and properties of agroforestry wastes biochar/high density polyethylene composites

复合材料学报. 2021, 38(2): 398-405 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200610.004

纤维素-海藻酸钠-海泡石多孔微球的制备及其对亚甲基蓝吸附性能

Preparation of cellulose-sodium alginate-sepiolite porous bead and its application in adsorption of methylene blue

复合材料学报. 2021, 38(12): 4273-4281 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210310.002

活性炭/高密度聚乙烯复合材料的力学性能

Mechanical properties of activated carbon/high density polyethylene composites

复合材料学报. 2020, 37(11): 2816-2824 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200224.001

扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 41 卷 第 8 期 8 月 2024 年
Vol. 41 No. 8 Aug 2024

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20240003.001

球磨-碱活化改性椰壳生物炭对恩诺沙星吸附性能

分享本文

校导，郑丽丽，郑晓燕，杨旸，艾斌凌，盛占武*
（中国热带农业科学院热带生物技术研究所，海口 571101）

摘　要：为了高效吸附水中的恩诺沙星 (EFA)，本文通过球磨法和 KOH 活化对椰壳进行改性制备椰壳生物炭 (BM-KOH-BC)，并在吸附 EFA 方面进行深入研究。通过扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱和 X 射线衍射等方法对 BM-KOH-BC 进行表征，结果揭示了 KOH 活化和球磨改性显著提高了 BM-KOH-BC 的孔隙结构和比表面积。在优化条件下 (初始 EFA 浓度为 80 mg·L^{-1} 时，在 pH 值为 7，温度为 25℃，吸附剂剂量为 0.14 g·mg·L^{-1}，搅拌速度为 200 r/min、接触时间为 35 h 的条件下，BM-KOH-BC 表现出良好的吸附性能，去除率达 77.4%，最大吸附容量为 481.1 mg·g^{-1}。吸附过程符合二级动力学模型和 Freundlich 等温线模型。此外，BM-KOH-BC 在 5 次吸附-解吸循环后仍保持高效的 EFA 去除率。这一低成本、高效吸附和可循环利用的特性使 BM-KOH-BC 在处理水体中的 EFA 方面展现出潜在的应用前景。

关键词：球磨；生物炭；椰壳；恩诺沙星；吸附

中图分类号: TB332　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1000-3851(2024)08-4324-10

Modification of coconut shell biochar by ball milling with an alkali for enrofloxacin adsorption

XIAO Dao , ZHENG Lili , ZHENG Xiaoyan , YANG Yang , AI Binling , SHENG Zhanwu*
(Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China)

Abstract: In order to efficiently adsorb enrofloxacin (EFA) in water, coconut shell biochar (BM-KOH-BC) was prepared by modifying coconut shell through ball milling and KOH activation, and in-depth research was conducted on the adsorption of EFA. BM-KOH-BC was characterized by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and X-ray diffraction. The results revealed that KOH activation and ball milling modification significantly improved the pore structure and specific surface area of BM-KOH-BC. Under optimized conditions (Initial EFA concentration is 80 mg·L^{-1}, pH value is 7, temperature is 25℃, adsorbent dosage is 0.14 g·mg·L^{-1}, stirring speed is 200 r/min, contact time under the conditions of 35 h), BM-KOH-BC showed good adsorption performance, with a removal rate of 77.4% and a maximum adsorption capacity of 481.1 mg·g^{-1}. The adsorption process is consistent with the second-order kinetic model and Freundlich isotherm model. In addition, BM-KOH-BC still maintains efficient EFA removal rate after 5 adsorption-desorption cycles. This low-cost, efficient adsorption and recyclability feature makes BM-KOH-BC show potential application prospects in treating EFA in water bodies.

Keywords: ball-milling; biochar; coconut shell; enrofloxacin; adsorption

收稿日期：2023-10-25; **修回日期**：2023-12-08 ; **录用日期**：2023-12-18 ; **网络首发时间**：2024-01-04 15:01:07
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240003.001
基金项目：海南省重点研发计划 (ZDYF2023XDNY049; ZDYF2019187); 海南省自然科学基金 (319QN267); 中央级公益性科研院所基本科研业务费创新团队专项 (17CXTD-05)
Key Research and Development Projects of Hainan Province (ZDYF2023XDNY049; ZDYF2019187); Hainan Provincial Natural Science Fund Project (319QN267); Central Public-interest Scientiffc Institution Basal Research Fund for Innovative Research Team Program of CATAS (17CXTD-05)
通信作者：盛占武, 博士, 研究员, 研究方向为农产品加工及副产物综合利用　E-mail: shengzhanwu100@163.com
引用格式：校导, 郑丽丽, 郑晓燕, 等. 球磨-碱活化改性椰壳生物炭对恩诺沙星吸附性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(8): 4324-4333.
XIAO Dao, ZHENG Lili, ZHENG Xiaoyan, et al. Modification of coconut shell biochar by ball milling with an alkali for enrofloxacin adsorption[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(8): 4324-4333(in Chinese).

近年来，抗生素在饮用水、地下水和地表水中急剧增加，对生态系统平衡带来了严重威胁[1]。这一污染现象主要源自家庭、医院、制药厂和养殖场的废水排放[2]，使水体中抗生素的含量不断攀升，威胁环境和人类健康。由于抗生素通过食物链的传播加剧了其对生态系统的影响，而其在土壤和水中的持久性和不可逆性意味着这种影响将是长期的且难以逆转的[3]。

恩诺沙星 (EFA)，作为广泛用于畜牧业的氟喹诺酮类抗生素，长期使用不仅会导致细菌的抗药性增加[4-5]，还通过废水进入环境中，引发了对水体质量和生态系统的忧虑，使解决抗生素在水环境中积累的问题变得紧迫。

为了应对这一挑战，针对水中抗生素的去除方法有多种选择，包括生物降解法、吸附法、化学沉淀和光解等[6-7]。在这些方法中，吸附法因其操作简便、去除效率高、无毒且成本低等优点备受关注[8]。而生物炭 (Biochar，BC) 作为由有机生物质原料制备而成的多孔碳材料，因其较大的比表面积、结构稳定和均匀的孔径分布等优势及原料广泛、环境友好等特点而备受研究者青睐。

尽管原始生物炭具有许多优点，但仍存在对不同有机物的吸附能力不同，且长时间使用后吸附位点可能饱和，吸附效率有限等短板，阻碍了其实际应用，因此亟需进一步改性以提高其吸附能力[9]。在已报道的各种改性方法中，球磨法因其简便、环保且能耗低的特点近年来备受研究者关注，其对重金属、染料和抗生素等多种污染物的吸附效果也得到了令人满意的验证[9-12]。通过球磨法改性，生物炭的粒径得以减小至纳米级，比表面积得到扩大，同时增加了表面官能团的类型和数量，从而显著提高了其吸附能力。而使用碱改性，氢氧化钾 (KOH) 活化则进一步增加了生物炭的比表面积、孔隙率和含氧官能团数量[13]，使改性后的生物炭具有更高的吸附能力。

在中国，海南的椰子产量约占全国椰子种植面积和产量的 80%。椰壳约占椰子的 85% 质量。然而，随意处置不仅浪费了宝贵的资源，还会造成环境污染。在这一背景下，本课题组前期将热带农林废弃物包括椰壳、木薯杆、油茶壳、香蕉茎秆、橡胶木为原料制备了生物炭，研究结果表明，椰壳生物炭对废水中的 Pb(II) 及磺胺类抗生素具有较强的吸附特性[14-15]。而通过化学活化改性的椰壳生物炭可以有效去除废水中的亚甲基蓝[16]、布洛芬[17]。对废水中 EFA 的吸附能力为 0.1~0.5 mg·L^{-1}[18]，而通过碱处理改性后，原始生物炭的吸附效率提高了 300%~500%。碱改性和球磨改性的生物炭在吸附有机污染物方面都表现出了优异的吸附性能，但对这两种方法相结合共改性生物炭的研究较少，本文采用了球磨和 KOH 活化改性的方法。通过间歇模式吸附测定，全面评估了球磨-碱活化改性生物炭的吸附能力。此外，通过 SEM、FTIR 和 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 等深入研究了改性生物炭的表面结构、官能团变化及对 EFA 的吸附能力。同时，结合吸附动力学、吸附等温线和吸附热力学，分析 EFA 的去除过程、吸附机制及生物炭的循环利用性能。

1　实验材料和方法

1.1　原材料

椰壳采集自海南省琼海市。KOH、HNO_3 和 NaCl 均购自上海麦克林生化有限公司。所有试剂均为分析级，无需进一步纯化即可直接使用。

1.2　样品的制备及球磨改性

将椰壳用超纯水清洗干净后自然风干，待其含水量低于 5% 时粉碎成小颗粒 (直径<2 mm)。将颗粒放入管式碳化反应器 (ECO 123，上海华东锅炉公司) 中并在 N_2 氛围下，以 10℃·min^{-1} 的升温速率升至 400℃，然后在 400℃ 下热解 45 min，从反应器中获得未改性的椰壳生物炭，标记为 BC。热解后，立即将反应器中的 BC 与 KOH 按质量比 1∶1.5、1∶2、1∶2.5、1∶3 和 1∶3.5 混合，并将混合物在 N_2 条件下于 700℃ 以 10℃·min^{-1} 的升温速率再次热解 35 min。冷却后，固体用 35%HNO_3 洗涤去除杂质，用超纯水洗涤至 pH 值稳定在 6.8~7.4，并在 110℃ 烘箱 (DHG-9070A，上海一恒科学仪器有限公司) 中干燥 24 h，得到 KOH 活化的椰壳 BC，标记为 KOH-BC(1.5、2、2.5、3、3.5)(表 1)。

将 1 g 生物炭和 50 g 钢球 (直径 3 mm) 在 500 mL 的玛瑙罐中混合。将罐密封并放置在行星式球磨仪 (F-P2000，Focucy，湖南) 中。球磨仪在 25℃ 下以 200 r/min 的转速运行 6 h，每 6 h 改变一次旋转方向。经过球磨改性后的 BC 和 KOH-BC 分别标记为 BM-BC 和 BM-KOH-BC。

1.3　吸附实验

为了对比改性前后不同类型吸附剂的吸附性能的变化及各影响因素对 BM-KOH-BC 对 EFA 吸附性能的影响，用 BC 作为对照组进行批量吸附

表 1　生物炭 (BC)、碱活化生物炭 (KOH-BC) 的不同质量比分析

Table 1　Analysis of different mass ratios of biochar (BC) and alkali-activated biochar (KOH-BC)

Sample	Mass of BC and KOH
BC	1：0
KOH-BC (1.5)	1：1.5
KOH-BC (2)	1：2
KOH-BC (2.5)	1：2.5
KOH-BC (3)	1：3
KOH-BC (3.5)	1：3.5

实验。所有处理均进行了 4 次重复。

为了评估吸附动力学，将 0.05 g BC 或 BM-KOH-BC 添加到 40 mL EFA 溶液 (80 mg·L^{-1}，pH=5~6) 中。将混合物在 25℃ 下以 200 r/min 搅拌 29 h。过滤悬浮液，并保留备用。

对于吸附等温线，将 5.5 g BC 或 BM-KOH-BC 添加到 50 mL 的 EFA 溶液中，初始浓度为 50、65、80、120、160 或 200 mg·L^{-1} (pH=5~6)。将混合物置于恒温往复摇床中，在 25℃、35℃ 或 45℃ 下以 200 r/min 振荡 29 h。过滤后，测定 EFA 的残留浓度，计算平衡吸附容量和热力学参数。

通过将初始溶液的 pH 值调至 3.0、5.0、7.0、9.0、11.0，探究溶液初始 pH 对 BC 或 BM-KOH-BC 吸附 EFA 性能的影响。首先，将 5.5 g BC 或 BM-KOH-BC 添加到 40 mL EFA 溶液中。其他过程与吸附动力学实验相同。当 pH < 6.09 时，EFA 主要以 EFA$^+$的形式存在；然而，当 pH 值在 6.09 和 7.91 之间时，EFA$^+$和 EFA$^-$在溶液中共存[19]。使用吸附动力学模型研究了接触时间对 EFA 吸附的影响。下面给出了准一级模型 (式 (1)) 和准二级模型 (式 (2))[20]。

$$Q_t = Q_e\left(1 - e^{-k_1 t}\right) \tag{1}$$

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e k_2 t} \tag{2}$$

式中：Q_t 是吸附剂在吸附平衡时吸附 EFA 的质量 (mg·g^{-1})；Q_e 为平衡时吸附剂上吸附的 EFA 质量 (mg·g^{-1})；k_1 (h^{-1}) 和 k_2 (g·mg^{-1}·h^{-1}) 是准一级和准二级吸附动力学模型的速率常数；t 为从开始吸附到达到某个特定时间点的时间间隔。

主要吸附等温线模型由 Langmuir 和 Freundlich 方程给出。式 (3) 和式 (4) 用于评估吸附容量和吸附机制。

$$Q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{3}$$

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \tag{4}$$

其中：Q_{max} 是单层吸附的最大容量 (mg·g^{-1})；C_e 是吸附平衡时的 EFA 浓度 (mg·L^{-1})；K_L (L·mg^{-1}) 和 K_F (mg$^{1-(1/n)}$·L$^{1/n}$·g^{-1}) 是常数，并且 n 是经验参数。

热力学模型探讨了温度对吸附效率的影响。吸附过程的热力学参数 (吉布斯自由能 ΔG、焓 ΔH 和熵 ΔS) 使用以下公式进行估计：

$$K_e = \frac{Q_e}{C_e} \tag{5}$$

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_e \tag{6}$$

$$\ln K_e = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \tag{7}$$

式中：R 为理想气体常数 (8.314 J·mol^{-1}·K^{-1})；T 为绝对温度 (K)；K_e 为吸附平衡常数 (L·g^{-1})，即平衡时的吸附容量与平衡时溶液的浓度之比；ΔH 和 ΔS 的值是通过绘制 lnK_e 对 1/T 的曲线，并根据曲线的斜率估算得到的。

1.4　表征

吸附前后的 BC 和 BM-KOH-BC 的特性测定如下。使用 pH 计 (Mettler-Toledo，瑞士) 在固液比为 1 ：4 的悬浮液中测量 pH 值。零点电荷 (PZC) 通过 pH 漂移法确定[15]。首先，用 0.1 mol·L^{-1} HCl 和 0.1 mol·L^{-1} NaOH 溶液将水溶液的 pH 值调节至 2、3、4、5、6、7、8、9 或 10。然后，将 0.2 g 吸附剂添加到调节 pH 值的溶液中，并在 400 r/min 和 25℃ 下搅拌 24 h。测量最终溶液的 pH 值。

使用 BET 方法 (Tristar II 3020，Micromeritics Instrument，USA) 测量各材料的比表面积、总孔体积和平均孔宽度。使用元素分析仪 (FLASH2000，Thermo Fisher Scientific) 测量每个样品中的 C、H、O 和 N 含量。通过扫描电子显微镜 (SEM，JEOL，JSM-5600LV，日本) 对各材料的表面形貌进行研究。通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR，NEXUS 670，Thermo Fisher Nicolet，美国) 分析其表面化学性质及官能团的类型。通过 X 射线衍射仪 (D/max-2400，Rigaku，Japan) 表征材料的结构和结晶度。

1.5　吸附剂的循环再生

在最佳吸附条件下，将负载 EFA 的 BM-KOH-BC 放入 40wt%C_2H_6O 溶液中，并充分搅拌 12 h。用蒸馏水反复洗涤后，通过真空过滤从溶液中分离出来吸附剂，在 80℃ 下烘干 4 h。干燥后再次按照 1.3 节步骤进行吸附实验，循环 4 次。

1.6 统计分析

所有统计分析均使用 SPSS 统计软件 (SPSS Inc.，芝加哥，美国) 进行。$P<0.05$ 时的差异被认为具有统计学显著性。

2 结果与讨论

2.1 椰壳生物炭改性及其恩诺沙星吸附能力

将 KOH-BC 和 BM-KOH-BC 与 BC 进行比较，以评估其吸附行为。BM-KOH-BC 的质量比为 1∶2.5 在所有吸附剂中显示出最高的吸附容量 (图 1)。因此，选择 BC 和 BM-KOH-BC 质量比为 1∶2.5 进行后续实验。用 KOH 活化生物炭后，生物炭对 EFA 的单位吸附容量和去除率显著增加。生物炭与 KOH 的比例为 2.5∶1 制备的 KOH-BC 表现出最高的吸附容量和去除率。但当比例超过 2.5∶1 时，单位吸附量和 KOH-BC 去除率均大幅下降。这可能是由于热解过程中过量的 KOH 消耗了生物炭中的 C，这将大大减少碳质官能团的数量。可能的反应机制如下所示 (式 (8)~(12))[17-18]。

$$6KOH + 2C \rightarrow 2K + 2K_2CO_3 + 3H_2\uparrow \tag{8}$$

$$K_2CO_3 \rightarrow K_2O + CO_2 \tag{9}$$

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO \tag{10}$$

$$K_2CO_3 + 2C \rightarrow 2K + 3CO \tag{11}$$

$$K_2O + C \rightarrow 2K + CO \tag{12}$$

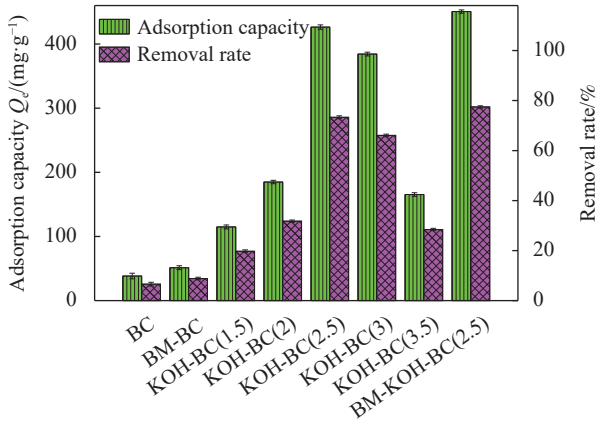
2.2 材料的表征

2.2.1 SEM 微观形貌

图 2 为 BC、KOH-BC 和 BM-KOH-BC 的 SEM 图像。由图 2(a)、图 2(b) 可以观察到 BC 结构致密，表面有杂质，几乎没有孔隙。图 2(c)、图 2(d) 可以见到，在使用 KOH 活化 BC 后，KOH-BC 具有松散的蜂窝状结构，具有许多中孔和大孔。说明这种结构有利于污染物扩散到生物炭中。Dassharma 等[21] 证实 KOH 活化不仅可以去除生物炭中的灰分，而且可以使生物炭的表面从光滑变为粗糙。由图 2(g)、图 2(h) 可见，球磨改性后，BM-KOH-BC 完全分解成纳米颗粒，这大大增加了比表面积和活性吸附位点的丰度。

2.2.2 物理性质及化学成分

分析了 BC、KOH-BC、BM-BC 和 BM-KOH-BC 的比表面积和孔隙体积 (表 2)。BM-BC、KOH-BC、BM-KOH-BC 的比表面积比 BC 分别增加了 37.6%、56.2%、78.9%。孔隙体积比 BC 分别高了



BM—Ball milled modification

图 1　恩诺沙星 (EFA) 在不同吸附剂上的吸附能力

Fig. 1　Adsorption capacities of enrofloxacin (EFA) on different adsorbents

44.6%、67.3% 和 81.5%。结果表明，球磨 KOH 活化能显著改善 BC 的形貌，KOH 效果优于球磨。在吸附剂中，BM-KOH-BC 对 EFA 的吸附容量最高，其次是 KOH-BC。

元素分析结果如表 2 所示。经过 KOH 处理后，C 含量有所下降，这与之前报道类似[18]。反应如式 (2)~(9) 所示[22]。KOH-BC 中 O 和 H 含量增加与羟基含量的增加有关。在 BM-KOH-BC 中，N 含量的增加与伯胺 (NH) 基团的出现有关。

2.2.3 微观结构分析

图 3 记录了 EFA 吸附前后 BC、KOH-BC 和 BM-KOH-BC 的 FTIR 图谱。比较 KOH-BC 与 BC 的结果表明碱活化前后表面官能团存在较大差异。在 KOH-BC 光谱中 1 599~1 437 cm^{-1} 处观察到一个宽峰，这表明存在 —NH 基团。1 091~1 206 cm^{-1} 范围内的宽振动带归因于醇、羧酸和醚的伸缩振动。这些可能是在热解过程中椰壳中不同形式的 O 转化为 C—O 键而产生的。类似的结果在之前的研究中也有报道[23]。

球磨后，BM-KOH-BC 的醇或酚基团的 —OH 带 (3 300~3 500 cm^{-1}) 及醇、羧酸和醚的伸缩振动 (1 091~1 206 cm^{-1}) 比 KOH-BC 观察到的更明显。这表明球磨在 BM-KOH-BC 表面引入了更多的羧基、内酯和酚羟基[20]。在 1 574 cm^{-1} 处，BM-BC 的伯胺峰比 KOH-BC 的更明显。吸附 EFA 后，羟基发生了 3 400 cm^{-1} 蓝移，1 091~1 206 cm^{-1} 的宽峰减弱，1 574 cm^{-1} 的伯胺峰强度明显减弱。这些结果表明，BM-KOH-BC 表面的羟基、羧基[24] 和

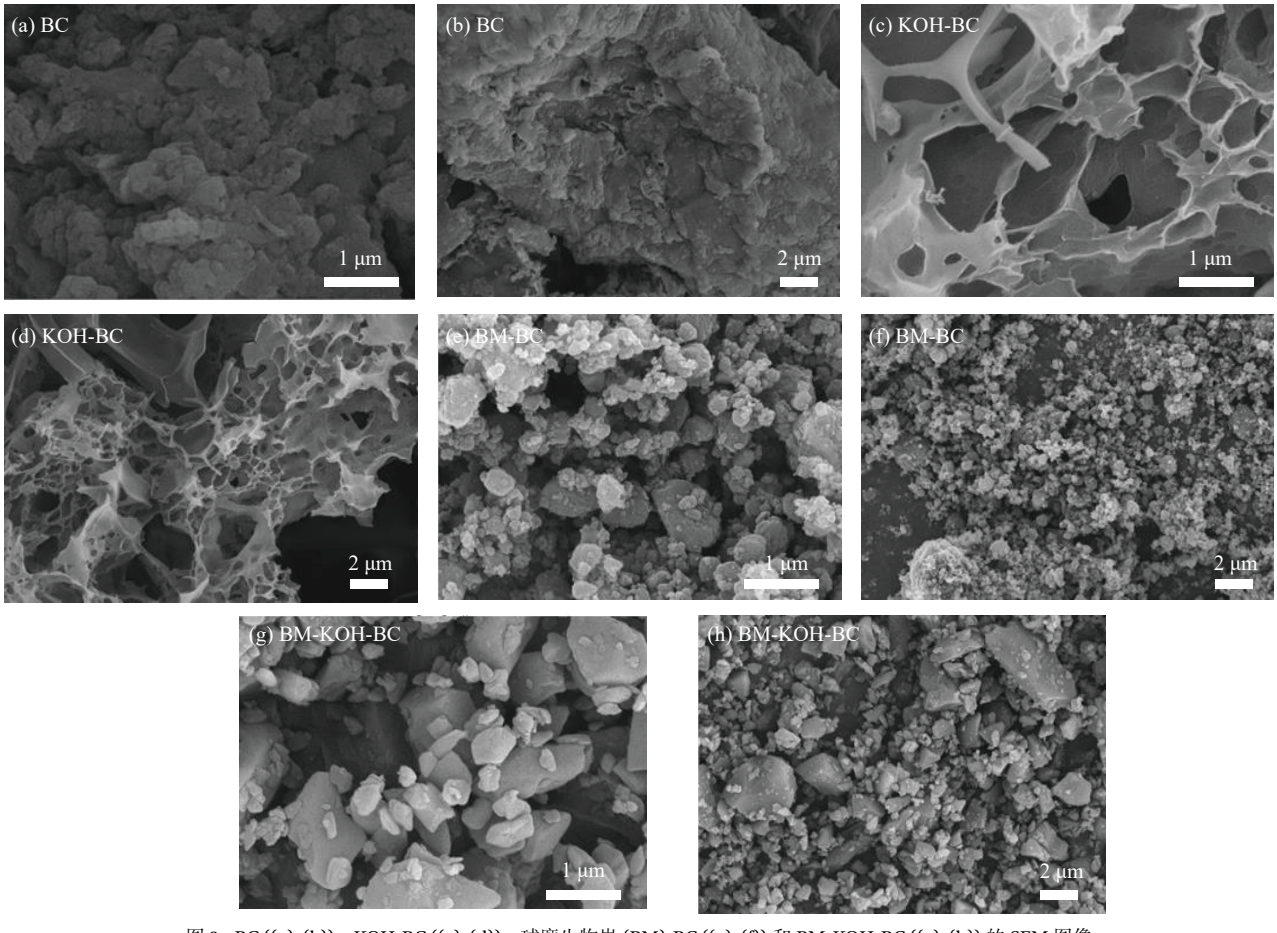


图 2　BC ((a), (b))、KOH-BC ((c), (d))、球磨生物炭 (BM)-BC ((e), (f)) 和 BM-KOH-BC ((g), (h)) 的 SEM 图像

Fig. 2　SEM images of BC ((a), (b)), KOH-BC ((c), (d)), ball milled (BM)-BC ((e), (f)) and BM-KOH-BC ((g), (h))

表 2　BC、KOH-BC 和 BM-KOH-BC 的 BET 分析

Table 2　BET analysis of BC, KOH-BC and BM-KOH-BC

Material	BET surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Element mass fraction/wt%			
			C	O	H	N
BC	775.99±2.53	0.424163±0.008	79.78±3.53	9.85±0.42	1.34±0.35	0.31±0.02
BM-BC	1 559.12±1.83	0.604902±0.005	71.09±2.47	18.29±0.28	1.79±0.33	0.56±0.01
KOH-BC	2 277.28±1.02**	1.238911±0.002**	60.85±2.53	28.04±0.45	3.37±0.28	0.58±0.03
BM-KOH-BC	2 620.49±0.21*	1.433558±0.001*	60.51±2.38	29.89±0.57	3.53±0.21	0.65±0.03

Notes: *—P< 0.05; **—P< 0.01; P-value indicates stronger evidence against the null hypothesis, suggesting that the observed results are less likely to be due to chance.

伯胺基团参与了吸附。然而，与 BC 相比，BM-BC 的光谱没有明显变化，这表明球磨主要是分解 BC，但没有引起太多的基团活化。

通过 X 射线衍射仪 (XRD) 对 BC、KOH-BC、BM-BC 和 BM-KOH-BC 的物相和晶体结构进行了表征。由图 3 可见，BC、KOH-BC、BM-BC 和 BM-KOH-BC 的所有 XRD 图谱在 2θ=23.0° (700℃ 热解) 处显示出明显的峰，这与之前在相似温度下对类似热解材料的观察结果一致[25]。BM-KOH-BC 的 XRD 峰强度远低于 BC，这归因于 KOH 活化过程中 C 的消耗[23]。BM-KOH-BC 在 2θ=23.0°处的热解峰消失，表明晶体结构在球磨过程中被破坏。C 含量的下降 (表 2) 证实了这一点。

2.2.4　零电荷点

图 4 为吸附剂表面电荷 (PZC) 为 0 时的 pH 值。BM-KOH-BC 在 pH 值为 2.0~6.0 时的 PZC 为 7.88。

2.3　BM-KOH-BC 的吸附性能

2.3.1　不同 EFA 初始浓度的影响

在 25℃ 下，用不同初始浓度的 EFA 测量了 BM-KOH-BC 的吸附能力 (图 5)。BM-KOH-BC 上

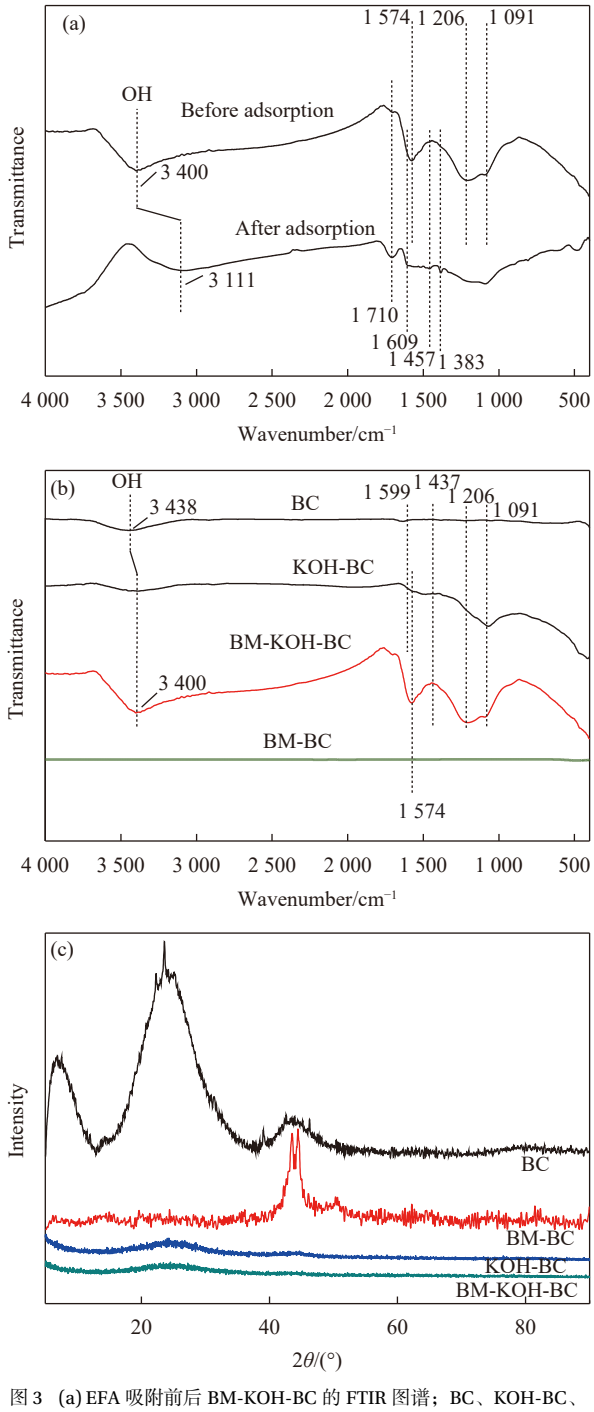


图 3　(a) EFA 吸附前后 BM-KOH-BC 的 FTIR 图谱；BC、KOH-BC、BM-BC 和 BM-KOH-BC 的 FTIR 图谱 (b) 和 XRD 图谱 (c)

Fig. 3　(a) FTIR spectra of BM-KOH-BC before and after EFA adsorption; FTIR spectra (b) and XRD patterns (c) of BC, KOH-BC, BM-BC and BM-KOH-BC

的第一阶段吸附发生在 10 min 内。这种快速的吸附速率可归因于 BM-KOH-BC 上有许多未被占据的活性位点。随着吸附的继续，活性位点趋于饱和，吸附速率逐渐降低，吸附趋于平衡。达到吸附平衡所需的时间随着 EFA 浓度的增加而增加。

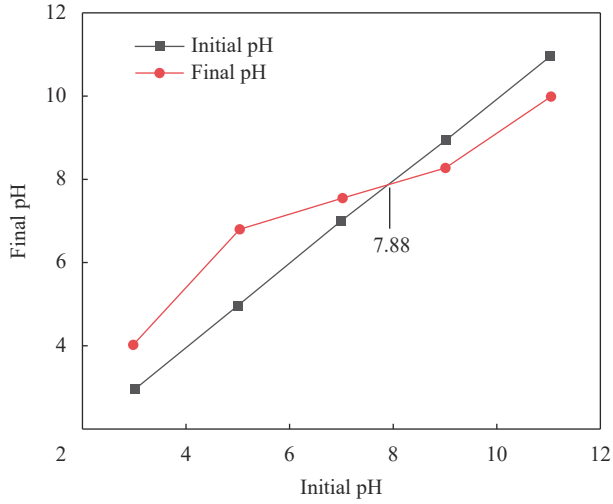


图 4　BM-KOH-BC 的零电荷点 (pH PZC)

Fig. 4　The point of zero charge (pH PZC) of BM-KOH-BC

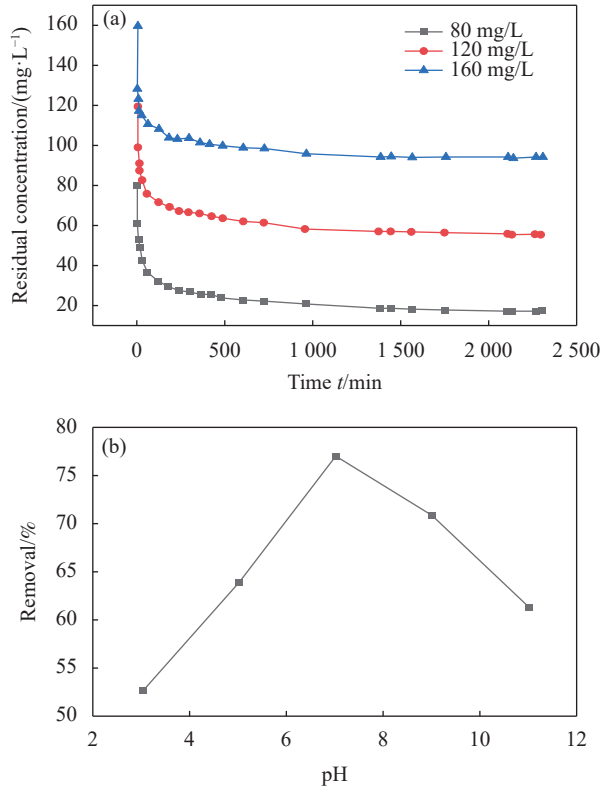


图 5　(a) 不同 EFA 初始浓度的影响；(b) pH 值对 BM-KOH-BC 吸附 EFA 的影响

Fig. 5　(a) Effects of different initial concentrations of EFA; (b) Effect of the pH value on EFA adsorption by BM-KOH-BC

这是由于活性位点的数量随着 EFA 浓度的增加而减少，从而导致竞争性吸附[26]。

2.3.2　温度的影响

随着溶液温度的升高，BM-KOH-BC 对 EFA 的吸附能力略有增加。25℃、35℃ 和 45℃ 条件下的最大吸附容量分别为 481.1 mg·g^{-1}、492.6 mg·g^{-1}

表 3　BM-KOH-BC 吸附 EFA 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线参数

Table 3　Langmuir and Freundlich adsorption isotherm parameters for EFA adsorption by BM-KOH-BC

T/K	Langmuir				Freundlich		
	$Q_{max,exp}$/(mg·g^{-1})	$Q_{max,cal}$/(mg·g^{-1})	K_L/(mg·g^{-1})	R^2	$1/n$	K_F/(mg·g^{-1})	R^2
298	481.1	476.1	2.1	0.8644	0.0318	410.9617	0.9982
308	492.6	476.1	1.75	0.8850	0.0366	411.4551	0.9978
318	504.4	500	1.5384	0.8979	0.0402	414.2211	0.9957

Notes: T—Temperature; Q_{max}—Maximum adsorption capacity; K_L—Adsorptive constant of Langmuir model; $1/n$—Empirical parameter varied with the degree of heterogeneity of adsorbing sites; K_F—Adsorptive constant of Freundlich model; R^2—Correlation coefficient of Langmuir and Freundlich models.

和 504.4 mg·g^{-1}(表 3)。加热会增加吸附剂的孔径和活化作用[27]。

2.3.3　pH 值的影响

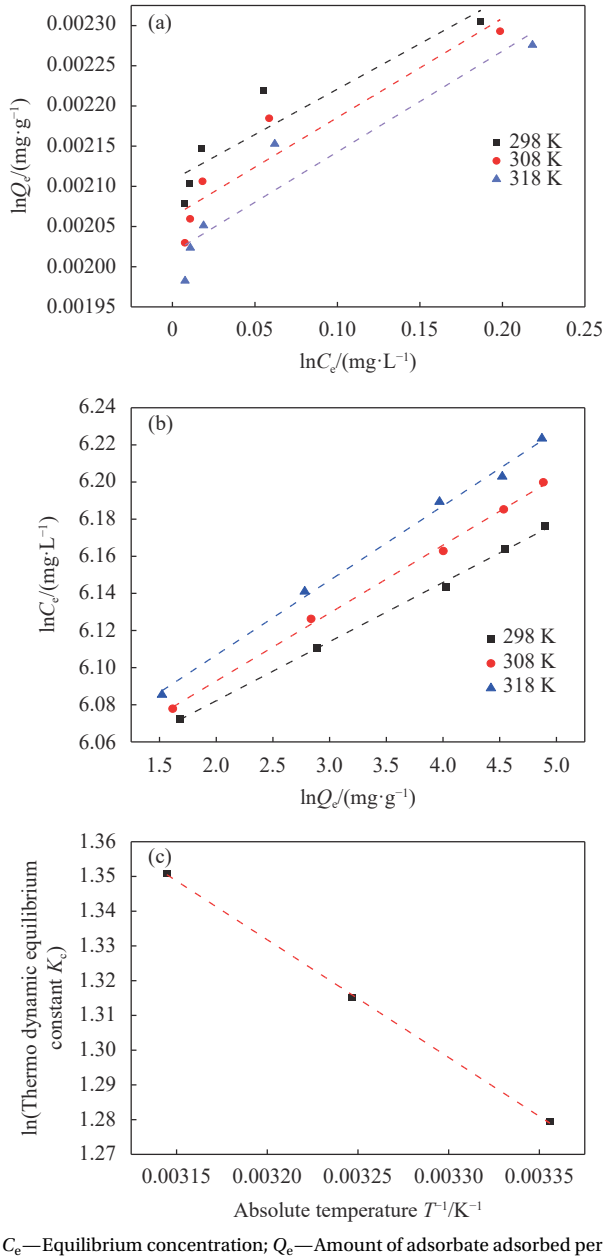
由图 5 可见，BM-KOH-BC 对 EFA 的去除率在 pH 值为 2~7 时先升高后降低。pH=7 时去除率最高 (77.4%)。BC 和 KOH-BC 表现出相同的趋势，去除率比 BM-KOH-BC 低约 30%~45%。吸附剂的 PZC 可以对此提供合理的解释。如果 EFA 溶液的 pH 值低于 PZC 时，吸附剂表面将带正电，EFA 将以阴离子形式存在于溶液中[15]。许多 EFA 阴离子可以附着在吸附剂表面形成络合物，在 pH=7 时具有较高的吸附效率。然而，如果 pH 高于 PZC 时，EFA 主要以阳离子形式存在[8]，这会削弱静电吸附过程并降低去除效率。

2.3.4　BM-KOH-BC 系统的吸附等温线

图 6 为 BM-KOH-BC 去除 EFA 的吸附等温线，表 3 展示了不同吸附剂对 EFA 的吸附容量。由图 6 和表 3 可以看出，Langmuir 等温线模型的 R^2 值 (0.8644~0.8979) 显著低于 Freundlich 等温线模型的 R^2 值 (0.9957~0.9982)，这表明 Freundlich 等温线模型是 BM-KOH-BC 吸附 EFA 的最佳拟合模型。结果表明，BM-KOH-BC 吸附是通过单分子层吸附、非均相吸附和多层吸附发生的[28]。最大吸附容量 (Q_{max}) 为 481.1 mg·g^{-1}。表 4 比较了各种吸附剂材料的 Q_{max} 及其相应的比表面积。

2.3.5　BM-KOH-BC 系统的吸附动力学

图 7 和表 5 使用动态方程对数据进行非线性回归分析。二级模型的 R^2 值高于一级模型的 R^2 值。准二级拟合表明，平衡吸附容量为 398.41 mg·g^{-1}、469.48 mg·g^{-1} 和 487.81 mg·g^{-1}。相比之下，实验值为 387.45 mg·g^{-1}、464.85 mg·g^{-1} 和 479.49 mg·g^{-1}。因此，准二级模型最适合全面描述 BM-KOH-BC 吸附体系，这表明吸附过程以化学吸附为主。结果与 FTIR 表征一致，BM-KOH-BC 表面官能团—OH 和—NH 可以与 EFA 分子发



C_e—Equilibrium concentration; Q_e—Amount of adsorbate adsorbed per unit mass of adsorbent at equilibrium during the adsorption process

图 6　BM-KOH-BC 去除 EFA 的吸附等温线：(a) Langmuir；(b) Freundlich；(c) EFA 吸附的 Van't Hoff 图

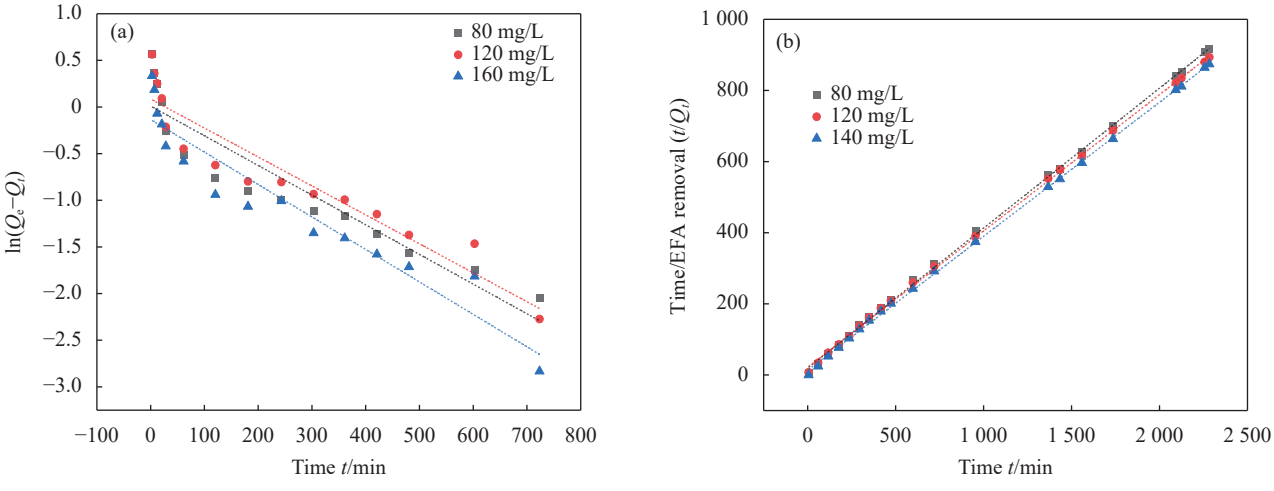
Fig. 6　Adsorption isotherms of EFA removal by BM-KOH-BC: (a) Langmuir; (b) Freundlich; (c) Van't Hoff plot of EFA adsorption

表 4　不同吸附剂对 EFA 的吸附容量

Table 4　EFA adsorption capacities of different adsorbents

Adsorbent	S_{BET}/(m^2·g^{-1})	Q_{max}/(mg·g^{-1})	Ref.
Montmorillonite	32	239.7	[29]
Illite	22	81.6	[29]
Kaolinite	10	7.2	[29]
Ca-montmorillonite	ND	144.4	[30]
Na-montmorillonite	ND	163.4	[30]
Ligno-cellulosic substrate from wheat bran	11±3	3.56	[31]
Chemically activated carbon derived from industrial paper sludge	4 514	44.4	[32]
Chemically activated carbon developed from green coconut shell	1 005.76	12.3	[17]
Ball milling-alkali activated green coconut shell biochar	2 620.49	481.1	This work

Notes: Q_{max}—Maximum sorption capacity; S_{BET}—BET surface area; ND—Not detected.



Q_t—Quantity of adsorbate adsorbed at time t

图 7　EFA 在 BM-KOH-BC 上吸附的动力学模型：(a) 准一级；(b) 准二级

Fig. 7　Kinetics models for the adsorption of EFA onto BM-KOH-BC: (a) Pseudo-first-order; (b) Pseudo-second-order

表 5　不同 EFA 初始浓度下 BM-KOH-BC 吸附 EFA 的动力学参数

Table 5　Kinetic parameters for EFA adsorption by BM-KOH-BC at different initial EFA concentrations

Initial concentration/(mg·L^{-1})	$Q_{e,exp}$/(mg·g^{-1})	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		k_1	$Q_{e,cal}$	R^2	k_2	$Q_{e,cal}$	R^2
80	2.50	0.0031	0.98	0.86470	0.0094	2.54	0.9994
120	2.56	0.0031	1.07	0.88360	0.0080	2.60	0.9992
160	2.61	0.0034	0.86	0.90536	0.0119	2.65	0.9996

Notes: $Q_{e,exp}$—Equilibrium sorption capacity obtained from experiment; k_1—First-order apparent sorption rate constants; $Q_{e,cal}$—Equilibrium sorption capacity calculated by pseudo-first order kinetics or pseudo-second order kinetics; k_2—Second-order apparent sorption rate constants; R^2—Correlation coefficient of pseudo-first order kinetics or pseudo-second order kinetics.

生化学结合。

2.3.6　BM-KOH-BC 系统的吸附热力学。

表 6 用于计算热力学参数。在 25℃ 到 45℃ 之间，ΔG 随着温度的升高而减小，这表明吸附是自发的。ΔH 为正值时表明吸附反应在实验温度范围内为吸热反应。吸附量与温度呈正相关。ΔS 为正值时表明固液界面处的物种数量增加。

表 6　BM-KOH-BC 吸附 EFA 的热力学参数

Table 6　Thermodynamic parameters of EFA adsorption by BM-KOH-BC

Temperature/℃	ΔG/(kJ·mol^{-1})	ΔH/(kJ·mol^{-1})	ΔS/(kJ·mol^{-1})
25	−3.1012		
35	−3.2946	2.8176	0.02
45	−3.4944		

Notes: ΔG—Gibbs free energy; ΔH—Enthalpy; ΔS—Entropy.

3　吸附剂的循环再生性能

吸附剂的重复利用可以大大降低污水处理成本。吸附剂的可重复使用性取决于再生量和重复使用的循环次数。由图 8 所示，经过 5 次循环后，

BM-KOH-BC 吸附剂对 EFA 的去除率为 67.7%。这仅减少了 9.4%，可归因于再回收过程中吸附的官能团遭到了破坏[33]。这些结果表明 BM-KOH-BC 具有很高的循环再生性能。

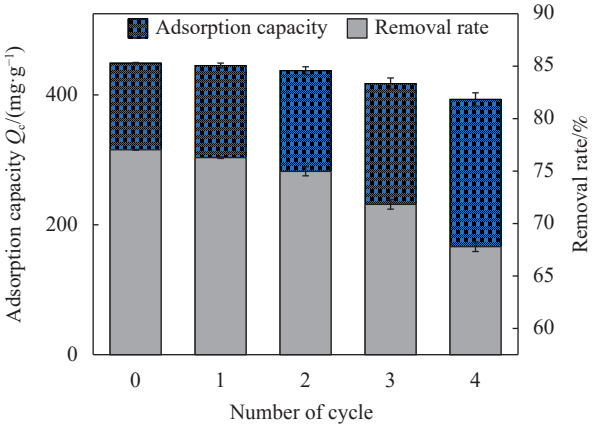


图 8　BM-KOH-BC 的再生性能

Fig. 8　Regeneration performance of BM-KOH-BC

4　结 论

(1) 本文采用的 KOH 和球磨共改性方法制备了一种吸附性能高的恩诺沙星 (EFA) 吸附剂。KOH 活化和球磨改性，球磨-碱活化生物炭 (BM-KOH-BC) 表现出更高的比表面积、活性位点和表面微孔，提高了其潜在的吸附能力。在初始 EFA 浓度为 80 mg·L^{-1} 时，在 pH 值为 7，温度为 25℃，吸附剂剂量为 0.14 g·mg·L^{-1}，搅拌速度为 200 r/min、接触时间为 35 h 的条件下，BM-KOH-BC 对 EFA 的去除率为 77.4%，最大吸附量为 481.1 mg·g^{-1}。

(2) 准二级动力学模型和 Freundlich 模型能够准确地拟合 BM-KOH-BC 对溶液中 EFA 的吸附过程。表明 BM-KOH-BC 溶液中 EFA 的吸附主要是化学吸附，其吸附过程包括单分子吸附、非均相吸附和多层吸附。BM-KOH-BC 可以吸附阳离子和两性离子 EFA，其中静电吸附是主要吸附力，氢键也参与了吸附过程。热力学数据表明吸附是自发的。

(3) BM-KOH-BC 在历经 5 个吸附-解吸周期后，对溶液中 EFA 的去除率仍能保持在较高水平，吸附剂表现出了良好的循环再生性能。因此，球磨-碱活化是一种高效的改性方法。该方法所制备的生物炭是一种高吸附容量、吸附效率和可重复使用的新型吸附剂，具有广泛的应用前景。

参考文献：

[1] GRENNI P, ANCONA V, BARRA CARACCIOLO A. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems: A review[J]. Microchemical Journal, 2018, 136: 25-39.

[2] FATTA D, ACHILLEOS, NIKOLAOUA A, et al. Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater[J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2007, 26(6): 515-533.

[3] SIB E, VOIGT A M, WILBRING G, et al. Antibiotic resistant bacteria and resistance genes in biofilms in clinical wastewater networks[J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2019, 222(4): 655-662.

[4] WALKER R, STEIN G, HAUPTMAN J, et al. Pharmacokinetic evaluation of enrofloxacin administered orally to healthy dogs[J]. American Journal of Veterinary Research, 1993, 53: 2315-2319.

[5] KEMPER N. Antibiotics in the aquatic and terrestrial environment[J]. Ecological Indicators, 2008, 8(1): 1-13.

[6] ZHU T T, SU Z X, LAI W X, et al. Insights into the fate and removal of antibiotics and antibiotic resistance genes using biological wastewater treatment technology[J]. Science of the Total Environment, 2021, 776: 145906.

[7] BHATTACHARYA S, YADAV J. Microbial P450 enzymes in bioremediation and drug discovery: Emerging potentials and challenges[J]. Current Protein & Peptide Science, 2018, 191: 75-86.

[8] SAVEV S, ORTENBACH M, GUILLON E. Sportive removal of enrofloxacin antibiotic from aqueous solution using a lingo-cellulosic substrate from wheat bran[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(5): 5820-5829.

[9] CHUA S F, NOURI A, ANG W L, et al. The emergence of multifunctional adsorbents and their role in environmental remediation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1): 104793.

[10] ZHAO L, ZHANG Y, WANG L, et al. Effective removal of Hg(II) and Me Hg from aqueous environment by ball milling aided thiol-modification of biochars: Effect of different pyrolysis temperatures[J]. Chemosphere, 2022, 294: 133820.

[11] LYU H H, GAO B, HE F, et al. Experimental and modeling investigations of ball-milled biochar for the removal of aqueous methylene blue[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 335: 110-119.

[12] HUANG J, ZIMMERMAN A R, CHEN H, et al. Ball milled biochar effectively removes sulfamethoxazole and sulfa pyridine antibiotics from water and wastewater[J]. Environmental Pollution, 2019, 258: 113809.

[13] WU J, WANG T, LIU Y, et al. Norfloxacin adsorption and

subsequent degradation on ball-milling tailored N-doped biochar[J]. Chemosphere, 2022, 303: 135264.

[14] SUN Y, ZHENG L, ZHENG X, et al. Adsorption of sulfonamides in aqueous solution on reusable coconut-shell biochar modified by alkaline activation and magnetization[J]. Frontiers in Chemistry, 2021, 9: 814647.

[15] WANG S W, XIAO D, ZHENG X, et al. Halloysite and coconut shell biochar magnetic composites for the sorption of Pb(II) in wastewater: Synthesis, characterization and mechanism investigation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 10(2): 106865.

[16] DIPA D, SAMAIL D, MEIKAP B C. Preparation of activated carbon from green coconut shell and its characterization[J]. Journal of Chemical Engineering & Process Technology, 2015, 6: 1000248.

[17] CHAKRABORTY P, BANERJEE S, KUMAR S, et al. Elucidation of ibuprofen uptake capability of raw and steam activated biochar of Aegle marmelos shell: Isotherm, kinetics, thermodynamics and cost estimation[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 118: 10-23.

[18] XIAO Y, LYU H H, TANG J C, et al. Effects of ball milling on the photochemistry of biochar: Enrofloxacin degradation and possible mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123311.

[19] GRAOUER-BACART M, SAYEN S, GUILLON E. Macroscopic and molecular approaches of enrofloxacin retention in soils in presence of Cu(II)[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 408: 191-199.

[20] ZHANG A, LI X, XING J, et al. Adsorption of potentially toxic elements in water by modified biochar: A review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(4): 104196.

[21] DASSHARMA D, SAMANTA S. A mechanistic insight into enrofloxacin sorptive affinity of chemically activated carbon engineered from green coconut shell[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(5): 104140.

[22] ZHAO H, CHENG Y, LYU H, et al. A novel hierarchically porous magnetic carbon derived from biomass for strong lightweight microwave absorption[J]. Carbon, 2019, 142: 245-253.

[23] YAO X, JI L, GUO J, et al. Magnetic activated biochar nanocomposites derived from wakame and its application in methylene blue adsorption[J]. Bioresource Technology, 2020, 302: 122842.

[24] XIE H J, LIU W F, ZHANG J, et al. Sorption of norfloxacin from aqueous solutions by activated carbon developed from Trapa natans husk[J]. Science China Chemistry, 2011, 54(5): 835-843.

[25] KEILUWEIT M, NICO P S, JOHNSON M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(4): 1247-1253.

[26] GUPTA V K, JAIN R, SIDDIQUI M, et al. Equilibrium and thermodynamic studies on the adsorption of the dye Rhodamine-B onto mustard cake and activated carbon[J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2010, 55: 5225-5229.

[27] GERCEL Ö, GERCEL H F. Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of Euphorbia rigida[J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 132(1): 289-297.

[28] SANKARANARAYANAN S, LAKSHMI D, VIVEKANANDHAN S, et al. Biocarbons as emerging and sustainable hydrophobic/oleophilic sorbent materials for oil/water separation[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2021, 28: 100268.

[29] WAN M, LI Z, HONG H, et al. Enrofloxacin uptake and retention on different types of clays[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2013, 77(15): 287-294.

[30] ELISA R, ANNA P, MICHELA S, et al. Clay minerals for adsorption of veterinary FQs: Behavior and modeling[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 91: 22-31.

[31] STEPHANIE S, MARTA O L, EMMANUEL G. Sportive removal of enrofloxacin antibiotic from aqueous solution using a lingo-cellulosic substrate from wheat bran[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(11): 5820-5829.

[32] SOMNATH C, JAYA S, MANDAL T, et al. Comprehensive analysis on sorptive uptake of enrofloxacin by activated carbon derived from industrial paper sludge[J]. The Science of the Total Environment, 2019, 665: 438-452.

[33] MAZIARZ P, MATUSIK J, RADZISZEWSKA A. Halloysite-zero-valent iron nanocomposites for removal of Pb(II)/Cd(II) and As(V)/Cr(VI): Competitive effects, regeneration possibilities and mechanisms[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(6): 103507.