

分类号：X703

单位代码：10363

秘 级：公开

学号：2210620137

生物炭负载锰氧化物对水体中抗生素的吸附和降解
性能研究

Research on adsorption and degradation performance of biochar
supported manganese oxides on antibiotics in water

学生姓名：邵帅

指导教师：张明（教授）

专 业：环境科学与工程

研究方向：城市水资源与水环境

论文答辩日期：2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：邵冲

日期：2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 __ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：邵冲

指导教师签名：张明

日期：2024 年 5 月 28 日

日期：2024 年 5 月 28 日

生物炭负载锰氧化物对水体中抗生素的吸附和降解性能研究

摘要

抗生素作为重要的抗菌剂被广泛应用于人类治疗和畜牧业。由于人类和动物的新陈代谢不完全，以及污水处理厂等传统技术的去除效果不佳，导致残留抗生素通过径流和渗透不断排入自然水体和土壤。抗生素在水生系统中的持续存在和释放会对人类健康造成威胁。因此，迫切需要找到一种经济可行的方法来消除水源中新出现的环境污染物。在众多抗生素去除方法中，吸附法和高级氧化法因高效，快速等优点而受到广泛关注。生物炭因其高比表面积、表面丰富的官能团和高的非均相反应活性，有利于金属氧化物的负载。因此，将金属氧化物负载于生物炭表面制备复合材料并将其应用于吸附降解水体中的抗生素具有广阔的应用潜力。由于关于生物炭复合材料对水体中抗生素的吸附降解机制尚不明确。本研究以水稻秸秆生物炭负载锰氧化物作为吸附剂和催化剂，探索锰氧化物负载生物炭（Mn-RBC 和 Mn/Na-RBC）吸附和不同晶相二氧化锰负载生物炭（ α -、 β -、 γ -、 δ -MnO₂@RBC）活化高碘酸盐（PI）降解水体中抗生素的性能和机制。主要研究内容如下：

（1）以水稻秸秆为生物质原料，KMnO₄ 为活化剂，通过简单浸渍热解制备具有表面丰富活性位点的锰氧化物负载生物炭（Mn-RBC）。其比表面积为 72.36 m²/g，在 298K 下对 CIP 的最大吸附容量为 18.88 mg/g。SEM 和 BET 等表征表明，KMnO₄ 活化剂促进材料微孔的形成，锰氧化物可成功地负载到生物炭表面，使改性炭具有丰富的吸附位点。动力学和等温线模型更符合拟二阶动力学和 Freundlich 模型，结合表征分析推断其主要吸附机理为静电相互作用，氢键作用， π - π 共轭作用和孔隙填充。

（2）为改善锰氧化物阻碍孔隙发展的问题，探究联合改性去除水体中多种抗生素的可能性，在前一章基础上，采用 KMnO₄ 和 NaOH 有序活化对稻草生

物炭进行复合改性 (Mn/Na-RBC), 并将其应用于 CIP 和 TC 的吸附。通过 SEM-EDS、FT-IR、BET、XRD、XPS 和 EA 分析了生物炭的理化性质。研究表明, 相较于 Mn-RBC, Mn/Na-RBC 表现出更加优异的比表面积、孔隙体积和丰富的官能团。通过 Langmuir 模型拟合, Mn/Na-RBC 对 CIP 和 TC 的吸附容量分别为 32.25 mg/g 和 33.69 mg/g。根据动力学、等温线和吸附前后表征分析, 吸附机理主要涉及孔隙填充、静电作用、 π - π 共轭、 n - π 相互作用、氢键和表面络合。此外, 即使在 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Cd^{2+} 等阳离子存在的情况下, Mn/Na-RBC 仍能表现出选择性吸附 CIP 和 TC 的显著能力。

(3) 采用水热法合成了不同晶相二氧化锰负载生物炭 (α -、 β -、 γ -、 δ - MnO_2 @RBC), 通过对照试验筛选出催化性能最高的生物炭 (δ - MnO_2 @RBC)。从 BET 和去除 TC 效果方面表明 δ - MnO_2 的纳米花状结构, 大大增加了生物炭的比表面积 ($227.17 \text{ m}^2/\text{g}$), 为活化高碘酸盐 (PI) 提供了大量的活性位点。单因素实验表明, 催化剂投加量的增加有利于对 TC 的降解效果, 最佳投加量为 30 mg。在探究初始 pH 影响实验中发现, 酸性有利于 δ - MnO_2 @RBC 活化 PI 降解 TC 的去除效率; 无机阴离子对降解反应有轻微的影响。通过自由基淬灭实验和反应前后 XPS 分析, $\text{IO}_3^\cdot$ 为降解体系中的主要活性物质, 降解过程中伴随着电子转移, 且表面 Mn (IV) 是主要活性位点。

关键词: 生物炭, 抗生素, 锰氧化物, 吸附机制, 高碘酸盐

RESEARCH ON ADSORPTION AND DEGRADATION PERFORMANCE OF BIOCHAR SUPPORTED MANGANESE OXIDES ON ANTIBIOTICS IN WATER

ABSTRACT

Antibiotics are widely used as important antimicrobial agents in human therapy and animal husbandry. Incomplete metabolism in humans and animals, as well as ineffective removal by conventional technologies such as wastewater treatment plants, results in the continuous discharge of residual antibiotics into natural water bodies and soils through runoff and infiltration. The persistence and release of antibiotics in aquatic systems can pose a threat to human health. Therefore, there is an urgent need to find an economically viable method to eliminate emerging environmental contaminant from water sources. Among the many antibiotic removal methods, adsorption and advanced oxidation have received much attention due to their high efficiency and rapidity. Biochar facilitates the loading of metal oxides due to its high specific surface area, abundant functional groups on the surface and high non-homogeneous reactivity. Therefore, loading metal oxides onto the surface of biochar to prepare composites and applying them for adsorption degradation of antibiotics in water bodies has a broad application potential. Since the mechanism of adsorption degradation of antibiotics in water bodies by biochar composites is still unclear. In this study, we used rice straw biochar loaded with manganese oxides as adsorbent and catalyst to explore the performance and mechanism of amorphous manganese oxide-

loaded biochar ($\text{MnO}_x\text{@RBC}$) adsorption and activation of different crystalline phases of manganese dioxide-loaded biochar (α -, β -, γ -, and δ - $\text{MnO}_2\text{@RBC}$) for the degradation of antibiotics in water bodies by periodate (PI). The main research contents are as follows:

(i) Manganese oxide-loaded biochar (Mn-RBC) with surface-rich active sites was prepared by simple impregnation pyrolysis using rice straw as biomass feedstock and KMnO_4 as activator. Its specific surface area was $72.36 \text{ m}^2/\text{g}$, and the maximum adsorption capacity for CIP was 18.88 mg/g at 298 K . Characterization by SEM and BET showed that the KMnO_4 activator promoted the formation of micropores of the material, and manganese oxides were successfully loaded onto the surface of the biochar, which resulted in a large number of adsorption sites on the modified carbon. The kinetic and isotherm models are more in line with the proposed second-order kinetic and Freundlich models, and the main adsorption mechanisms are inferred to be electrostatic interactions, hydrogen bonding, π - π conjugation and pore filling in combination with the characterization analysis.

(ii) In order to improve the problem of manganese oxides hindering pore development and to explore the possibility of joint modification for the removal of multiple antibiotics from water bodies, rice straw biochar was compositely modified (Mn/Na-RBC) by sequential activation with KMnO_4 and NaOH , based on the previous chapter, and applied to the adsorption of CIP and TC. The physicochemical properties of the biochar were analyzed by SEM-EDS, FT-IR, BET, XRD, XPS and EA. The results showed that Mn/Na-RBC exhibited more excellent specific surface area, pore volume and abundant functional groups compared to Mn-RBC. The adsorption capacities of Mn/Na-RBC for CIP and TC were 32.25 mg/g and 33.69 mg/g , respectively, by Langmuir model fitting. Based on the kinetic, isothermal, and pre- and post-adsorption characterization analyses, the adsorption mechanism mainly involves pore-filling, electrostatic interactions, π - π conjugation, n - π interactions, hydrogen bonding, and surface complexation. In addition, Mn/Na-RBC exhibited a

remarkable ability to selectively adsorb CIP and TC even in the presence of cations such as Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Cd^{2+} .

(iii) Different crystalline phases of manganese dioxide-loaded biochars (α -, β -, γ -, and δ - MnO_2 @RBC) were synthesized by a hydrothermal method, and the one with the highest catalytic performance (δ - MnO_2 @RBC) was screened by a controlled test. The nanoflower-like structure of δ - MnO_2 was shown in terms of BET and TC removal effect, which greatly increased the specific surface area of biochar ($227.17 \text{ m}^2/\text{g}$) and provided a large number of active sites for the activation of periodate (PI). One-way experiments showed that the increase of catalyst dosage was favorable to the degradation effect of TC, and the optimal dosage was 30 mg. In the experiments exploring the effect of initial pH, it was found that the acidity was favorable to the removal efficiency of the TC degradation by δ - MnO_2 @RBC-activated PI; and the inorganic anions had a slight effect on the degradation reaction. By free radical quenching experiments and XPS before and after the reaction, $\text{IO}_3^\bullet$ was the main active substance in the degradation system, the degradation process was accompanied by electron transfer, and the surface Mn (IV) was the main active site.

Shao Shuai (Environmental Science and Engineering)

Supervised by Prof. Zhang ming

KEY WORDS: Biochar, antibiotics, tetracycline, manganese oxide, adsorption mechanism, periodate

目录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
目录.....	VI
第 1 章 绪论.....	1
1.1 水体中抗生素污染概述.....	1
1.1.1 水中抗生素污染现状.....	1
1.1.2 水中抗生素的来源及危害.....	2
1.2 生物炭在水中典型抗生素的吸附去除研究现状.....	3
1.2.1 生物炭概述以及改性.....	3
1.2.2 改性生物炭在吸附去除污染物方面的应用.....	5
1.3 基于高碘酸盐活化的高级氧化技术.....	5
1.3.1 紫外线活化.....	6
1.3.2 超声活化.....	6
1.3.3 热活化.....	7
1.3.4 过渡金属活化.....	7
1.4 锰氧化物材料的研究进展.....	8
1.5 研究目的与内容.....	10
1.5.1 研究意义.....	10
1.5.2 研究内容.....	11
1.5.3 技术路线.....	12
第 2 章 生物炭的制备及表征.....	13
2.1 实验试剂与器材.....	13
2.1.1 实验材料与试剂.....	13
2.1.2 实验仪器与设备.....	14
2.2 水稻秸秆改性生物炭的制备.....	15
2.2.1 原始生物炭的制备.....	15
2.2.2 高锰酸钾改性生物炭制备.....	15
2.2.3 氢氧化钠和高锰酸钾有序活化生物炭制备.....	15
2.2.4 不同晶相二氧化锰负载的制备生物炭.....	16
2.3 生物炭材料的表征.....	16
2.3.1 扫描电子显微镜及能谱 (SEM-EDS)	16
2.3.2 全自动比表面积和孔径分析仪 (BET)	17
2.3.3 X 射线衍射仪 (XRD)	17
2.3.4 傅里叶红外光谱 (FTIR)	17
2.3.5 X 射线光电子能谱 (XPS)	17
2.3.6 元素分析仪 (EA)	17
2.3.7 等电位点 (pH_{zpc})	17
2.4 实验设计与方法.....	18
2.4.1 吸附实验设计.....	18
2.4.2 降解实验设计.....	19

2.4.3 吸附和降解数据分析方法.....	19
2.4.4 吸附动力学模型.....	20
2.4.5 吸附等温线模型.....	21
2.4.6 吸附热力学模型.....	22
2.4.7 反应动力学分析.....	22
第 3 章 高锰酸钾改性生物炭吸附环丙沙星的性能与机理.....	24
3.1 引言.....	24
3.2 Mn-RBC 表征分析.....	25
3.2.1 形貌分析 (SEM-EDS)	25
3.2.2 元素分析及 BET 分析	26
3.2.3 FTIR 分析	27
3.2.4 XRD 分析	28
3.2.5 XPS 分析	28
3.3 Mn-RBC 对 CIP 的吸附性能研究.....	30
3.3.1 生物炭投加量对吸附环丙沙星的影响.....	30
3.3.2 溶液 pH 对生物炭吸附环丙沙星的影响.....	30
3.3.3 吸附动力学分析.....	32
3.3.4 吸附等温线分析.....	33
3.3.5 吸附热力学分析.....	35
3.3.6 共存离子对 Mn-RBC 吸附环丙沙星的影响.....	37
3.4 环丙沙星吸附机制探讨.....	38
3.5 小结.....	39
第 4 章 Mn/Na-RBC 复合改性生物炭对水体中抗生素的吸附研究	40
4.1 引言.....	40
4.2 Mn/Na-RBC 表征分析	40
4.2.1 EA 分析	40
4.2.2 形貌分析 (SEM-EDS)	41
4.2.3 BET 分析	42
4.2.4 XRD 分析	43
4.2.5 FTIR 分析	45
4.2.6 XPS 分析	45
4.3 Mn/Na-RBC 对水中抗生素的吸附性能研究.....	46
4.3.1 溶液 pH 值对 Mn/Na-RBC 吸附水中抗生素的影响	46
4.3.2 反应时间和初始浓度对 Mn/Na-RBC 去除抗生素的影响	47
4.3.3 反应温度对 Mn/Na-RBC 去除抗生素的影响.....	51
4.3.4 共存离子强度对 Mn/Na-RBC 吸附水中抗生素影响	52
4.4 Mn/Na-RBC 对水中抗生素吸附机制	53
4.5 小结.....	55
第 5 章 δ -MnO ₂ @RBC 活化高碘酸盐降解四环素的性能与机理	57
5.1 引言.....	57
5.2 不同晶相二氧化锰负载生物炭表征分析.....	58
5.2.1 BET 分析	58

5.2.2 SEM-EDS 分析.....	59
5.2.3 XRD 分析	60
5.2.4 FTIR 分析	62
5.2.5 XPS 分析	62
5.3 δ -MnO ₂ @RBC 催化性能研究	63
5.3.1 α -、 β -、 γ -、 δ -MnO ₂ @RBC/PI 体系催化活性比较	63
5.3.2 不同样品体系的催化性能.....	64
5.3.3 催化剂投加量影响.....	65
5.3.4 氧化剂投加量影响.....	66
5.3.5 初始 pH 的影响.....	67
5.3.6 无机阴离子影响.....	68
5.3.7 δ -MnO ₂ @RBC/PI 降解不同污染物	69
5.4 催化机理的探究.....	69
5.4.1 自由基淬灭实验.....	69
5.4.2 δ -MnO ₂ @RBC 活化 PI 降解 TC 机理.....	71
5.5 本章小结.....	72
第 6 章 结论与展望.....	74
6.1 结论.....	74
6.2 展望.....	75
攻读学位期间发表的学术论文.....	86
致谢.....	87

第 1 章 绪论

1.1 水体中抗生素污染概述

1.1.1 水中抗生素污染现状

近年来,随着人口的快速增长和生活水平的提高,再加上各种人为因素,导致生活必需品的生产和消费激增,导致水生系统中出现新的有毒污染物^[1]。医药和个人护理产品(PPCPs)、食品防腐剂、内分泌干扰物、有机污染物和放射性元素经常在水和废水中被检测到,其浓度通常在 ng L^{-1} 至 $\mu\text{g L}^{-1}$ 之间^[2]。这组污染物被定义为新兴污染物(ECs),在环境中通常不经常被监测,但即使在低浓度下也极有可能对人类健康和生态系统具有已知或难以想象的不良影响的天然或合成物质^[3]。

抗生素,又称为抗菌素,是指由微生物(包括细菌、真菌、放线菌属)或高等动植物在生活过程中所产生的具有抗病原体或其他活性的一类次级代谢产物,能干扰其他生活细胞发育功能的化学物质。多年来,抗生素作为重要的抗菌剂被广泛应用于人类治疗和畜牧业。但由于人类和动物的新陈代谢的不完全,导致有 75%至 90%通过排泄进入生态环境中,并且这些抗生素残留物因出色的化学稳定性在水生环境中持续存在。不断增长的消费和生产,抗生素残留物浓度在世界各地的河流流域被广泛发现,尤其在中国和其他发展中国家。环丙沙星属于第三代氟喹诺酮类抗生素,一般用于预防和治疗胃肠道、呼吸道和尿路感染^[4],是医学治疗中处方最多的抗生素之一。而四环素是一种高效的广谱抗生素,由于其对几种细菌具有极高的抗菌活性^[5],而且成本低,使其成为全球第二大使用抗生素,其主要应用作为动物生长的食品添加剂。杨其帆等^[6]对我国主要流域的抗生素污染现状进行调研,结果显示多地区不同类型水环境中抗生素污染情况普遍存在,水中抗生素残留水平在 $\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$ 。

表 1-1 中国一些自然水体中抗生素检出浓度范围 (ng/L)

Table 1-1 Concentration ranges of antibiotic detected in some natural water bodies of China

(ng/L)				
调查水域	磺胺类	四环素类	氟喹诺酮类	大环内酯类
长江	ND~89.1	ND~22.5	ND~14.2	ND~45.4
黄河	ND~68.0	—	ND~327.0	ND~102.0
黄浦江	ND~623.3	ND~113.9	ND	0.17~909
珠江	ND~1540.0	ND	3.28~2260.0	ND~124.0
巢湖	ND~171.6	ND~42.3	ND~182.7	—
太湖	ND~654.0	ND~142.5	—	ND~624.8
渤海湾	ND~140.0	ND~270.0	ND~6800.0	ND~630.0
九龙江	ND~775.5	ND~1036.5	—	—
洞庭湖	ND~115.4	ND~193.2	—	—

注：ND 为未检出；“—”为未检验该指标

1.1.2 水中抗生素的来源及危害

抗生素进入水体的主要途径有农业、医疗业、畜牧业和水产业^[7]。近几年，随着抗生素研究日益增多，实验后抗生素剩余溶液或药品的不当处置也会进入环境中造成污染。据报道，中国已成为世界上最大的抗生素消费国^[8]。据统计，中国抗生素年使用量超过 1.62×10^5 吨，其中兽用抗生素占 52%；其余为人用抗生素^[8]。一般来说，抗生素的 50~80% 通过尿液和粪便排出：环丙沙星（50~80%）和四环素（80~90%）的排泄率较高，而红霉素（5~10%）、磺胺甲恶唑（15~30%）或克拉霉素（25%）的排泄率较低^[9]。这些排泄物中有很有一部分以不变的和活性的形式排到污水处理厂；医院和养殖场的污水和污泥中含有抗生素，导致抗生素释放到地表水和土壤等环境中，已经在流出废水中检测到高浓度的抗生素污染物。例如，西班牙特尔河附近的医院污水中，发现氧氟沙星和环丙沙星的浓度超过 $13 \mu\text{g/L}$ ^[10]。Östman 等^[11]在瑞典发现，污水处理厂进入的污水中环丙沙星和红霉素的浓度分别为 1.41 和 $0.47 \mu\text{g/L}$ ，经处理后的出水环丙沙星和红霉素浓度分别为 0.06 和 $0.35 \mu\text{g/L}$ 。一些研究表明，长期暴露于抗生素（ $\mu\text{g/L}$ ~ mg/L ）可能对水生生物的生长产生重要影响。事实上，由于其

生态毒性，水中抗生素耐药细菌（ARB）和抗生素耐药基因（ARGs）的存在现已成为人们关注的主要问题^[12]。更重要的是，最近的研究报告表明，农场动物的耐药细菌可以通过肉类产品传播给消费者，导致人类感染和产生其他不健康的后果^[13]。抗生素过量的摄入可能会降低人体免疫力，甚至干扰人体激素的分泌。因此，如何有效地减少抗生素污染的负面影响在治理环境上是非常重要的。

1.2 生物炭在水中典型抗生素的吸附去除研究现状

1.2.1 生物炭概述以及改性

随着工业化进程的推进，社会经济呈现出蓬勃发展的趋势。然而，在生产的过程中必然伴随着大量水的使用，随之而来的水污染问题已成为世界上最严重问题之一^[14]。抗生素被认为是一种新兴污染物，在许多水体经常检测到不同浓度的抗生素残留^[15]。因此，需要一种有效，经济、快速，操作简单的抗生素去除技术。目前，已经开发很多技术用于去除水体中抗生素，包括膜技术^[16]、Fenton 技术^[17]、生物降解技术^[18]和吸附技术。而吸附法因其高效，低成本和简单等优点被认为是一种有前途的技术^[19]。碳纳米管、石墨烯和金属有机框架等多种吸附剂已被广泛用于去除水中抗生素，但由于制作过程复杂且相关费用较高，限制了它们的使用。相比之下，生物炭是一种很有前景的吸附材料，因为它具有发达的多孔结构和较大的比表面积。生物炭是一种由生物质在缺氧或限氧条件下进行干法碳化、热解或气化形成的多孔碳质固体。其主要来源是农业废弃物和固体废物，如秸秆、木屑、污泥和动物粪便等^[20]。将生物质加工成生物炭，可以实现生物质的回收和宝贵资源的再生。然而，对于吸附新出现的污染物而言，原始生物炭和未经改性的生物炭仍然受到其官能团和孔隙率的限制^[21]。因此，可以通过改性（包括金属、酸和碱改性、非金属原子掺杂、老化和球磨）优化其物理化学特性^[22, 23]。

酸改性是向生物炭中添加 HCl、H₃PO₄ 来进行的，反应时间可达数天。酸改性的主要目的是去除金属和杂质，并在生物炭表面引入酸性官能团，从而暴露更多的活性位点，促进有机污染物的吸附^[23]。此外，酸改性不仅增强了生物炭表面的负电荷，还提高了生物炭的可重复利用性^[24]。碱性活化剂可以显著提

高生物炭的孔径、比表面积和表面碱度。碱改性通过碳损失将微孔扩展成中孔，为吸附剂的运输提供通道，因此具有更大的吸附能力。常见的碱剂包括氢氧化钾和氢氧化钠，大量研究表明，这些碱性化学剂对生物炭具有相同的影响^[25]。然而，酸或碱的种类和浓度对生物炭的改性影响程度尚不清楚。

金属改性使生物炭获得更多的吸附位点和比表面积，它可以解决反应后生物炭的有效回收问题。然而如何在充分利用金属离子去除污染物的同时减少金属离子的浸出是值得考虑的。Ma 等^[26]以城市污泥为原料，采用氯化锌作为水热合成磁性污泥生物炭（Fe/Zn-SBC）的前驱体，以去除 TC 和 CIP。在 25 °C 条件下，Fe/Zn-SBC 对 TC 和 CIP 的最大吸附容量分别为 145 mg/g 和 74.2 mg/g。吸附机理涉及孔隙填充、含氧基团络合、 π - π 共轭和氢键。

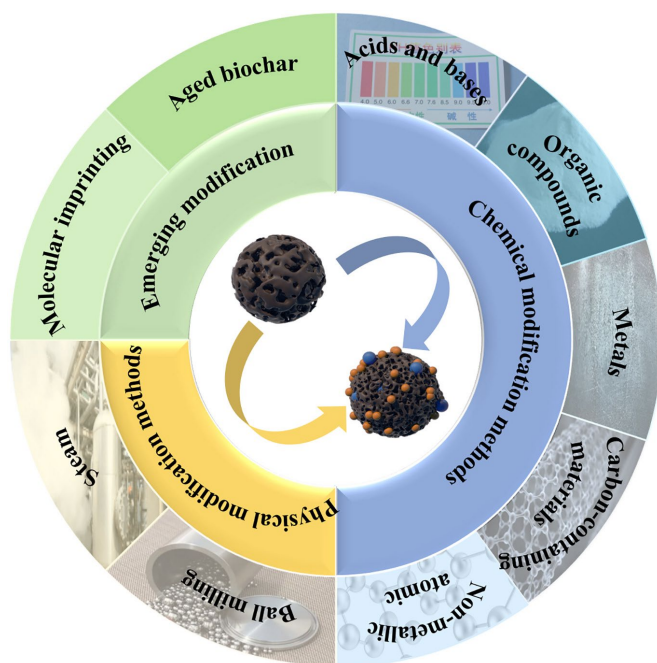


图 1-1 生物炭改性方法^[27]

Fig.1-1 Modification methods of biochar.

生物炭的非金属原子掺杂（如 N、S、P 等）是一种有效的改性方法，杂原子被整合到碳基体表面或共价均匀嵌入到碳骨架中，可以提高吸附剂的稳定性和效率。杂原子掺杂通过改变生物炭的热稳定性、表面化学和磁性等物理化学性质，从而提高了吸附效率。而物理改性（如蒸汽活化、球磨和老化）为生物炭提供了更大的比表面积、更多的官能团和孔隙。物理改性是环保的，因为它们在改性过程中不使用任何额外的化学物质。相对较低的产量限制了物理方法的大规模应用。

1.2.2 改性生物炭在吸附去除污染物方面的应用

改性生物炭作为一种高效、低成本的吸附剂，已广泛用于废水中染料、抗生素和酚类物质的吸附去除。Oladipo 等^[28]制备了磁铁矿改性鸡骨生物炭（MCB），并将其应用于处理四环素（TC）和罗丹明 B 染料（RB）的废水。TC 和 RB 的最大吸附容量分别为 98.89 和 113.31 mg/g。Han 等^[29]分别用 CaCO_3 和 KOH 活化制备皮革基活性炭，比表面积分别为 249.93 和 2247.45 m^2/g 。NaOH 活性污泥衍生生物炭对多种有机污染物（四环素（TC）2,4-二氯酚（2,4-DCP）、MB 染料）的去除效果显著。这是生物炭结构和质地的改善与表面碱性官能团含量增加共同作用的结果^[30]。

生物炭吸附被认为是去除各种污染物的一种很有前途的方法。它对废水中的污染物具有显著的去除能力，可显著减少废水中污染物浓度。由于不同生物炭的表面活性基团和官能团不同，导致对有机污染物的吸附机制也存在不同。生物炭吸附有机污染物的机理可分为静电相互作用、疏水相互作用，孔隙填充、氢键和 π - π 相互作用，如图 1-2 所示。

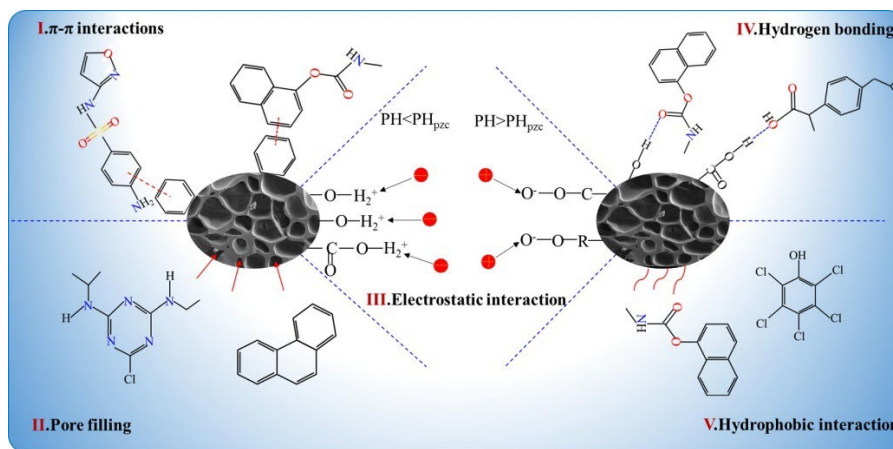


图 1-2 生物炭去除有机污染物的可能吸附机理^[23]

Fig.1-2 Possible adsorption mechanism of biochar for removal of organic pollutants.

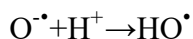
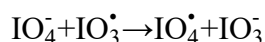
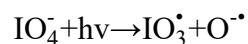
1.3 基于高碘酸盐活化的高级氧化技术

高碘酸盐 (IO_4^-) 是一种强氧化剂，还原电位为 +1.6 eV^[31]。高碘酸盐引发的氧化反应是选择性的，但比涉及羟基自由基的氧化反应慢。高碘酸盐可用于有效氧化具有邻基的化合物（例如：-OH，-CHO，=CO 或 -COOH）。与其他

AOPs 相比, 使用高碘酸盐的优点是其化学稳定性。高碘酸盐的固态使其能够长距离运输, 为长期储存提供了便利, 也便于分离。此外, 高碘酸盐的使用不会导致任何固体污泥。高碘酸盐氧化法在废水处理中有很大的应用前景, 但其缺点是选择性高^[31, 32]。为了克服这一限制, 高碘酸盐可以通过改变活化方式, 从而产生额外的活性氧化物质如 $\text{IO}_3^\bullet$ 、 $\text{IO}_4^\bullet$ 等攻击有机污染物^[33]。相比于当前研究较多的氧化剂 PMS 和 PDS 分子, PI 具有更长的 I-O 键 ($d_{\text{I-O}}=1.78\text{\AA}$)^[34], 从而更容易被活化产生高活性反应物质。高碘酸盐的活化方式分为均相活化法 (紫外线、超声波、微波、热能和过氧化氢活化) 以及非均相活化法 (光催化活化、颗粒活性炭、过渡金属及其化合物以及金属纳米颗粒活化)^[35]。

1.3.1 紫外线活化

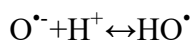
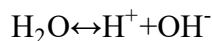
紫外线是高碘酸盐的常用激活方法。紫外光可以提升高碘酸盐对污染物的反应性, 同时降低选择性^[34]。Zhang 等^[36]采用 UV/TiO₂/PI 体系对罗丹明 (RhB) 进行脱除性能研究, 拟一阶动力学适用于描述该体系。结果显示, UV/TiO₂/PI 体系对 RhB 实现了快速氧化降解, 去除率在 30 min 内可以达到 93%。在后续淬灭实验和机理探讨中表明, $\bullet\text{O}_2^-$ 、 $\text{IO}_3^\bullet$ 、 $\text{IO}_4^\bullet$ 和 $\bullet\text{OH}$ 参与了高碘酸盐体系对 RhB 的降解。徐亦琪等^[37]发现在紫外光 $\gamma=265$ 和 275 nm 处, 紫外光联合 PI 体系对常见的染料降解率可达 90% 以上。此外, 初始 pH 对 UV-LED/PI 降解性能无显著影响; $^1\text{O}_2$ 和 $\bullet\text{OH}$ 是攻击染料分子的主要活性物质。高碘酸盐紫外光活化产生强氧化性自由基所发生的反应如下:



1.3.2 超声活化

高碘酸盐在超声 (US) 作用下解离, 形成活性中间体 $\text{IO}_3^\bullet$ 、 $\text{O}^{\bullet-}$ 、 $\bullet\text{OH}$ 和 $\text{IO}_4^\bullet$ 链式反应式如下:





当超声波频率范围为 20~1000 kHz 时，通过液体中微泡循环形成、增长和内爆塌缩，在气泡内及气泡附近形成异常反应环境，可产生羟基自由基等活性氧。He 等^[38]建立一种新型非均相超声（US）增强污泥生物炭（SBC）活化 PI，并探索其在水环境中快速去除左氧氟沙星（LVF）的机制。结果显示，US 和 SBC 对 PI 具有显著的协同强化激活作用，60 min 内实现了约 95% 的 LVF 去除率， $\bullet\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 是主要反应物质。机理研究表明，超声空化效应提高了 SBC 的分散和传质效率，加速了 SBC/US/PI 体系对 LVF 的降解过程。

1.3.3 热活化

高碘酸盐也可被高温和低温活化^[39, 40]。高碘酸盐的热活化机制与其在超声波中的活化机制相似（涉及局部热点）。高碘酸盐的热分解可以形成的高活性自由基攻击污染物，提供更高程度的降解效率。据报道，Zhao 等^[40]以双酚 A 为目标污染物，在初始浓度为 20 μM ，PI 浓度为 1 mM，温度为 65 $^\circ\text{C}$ 条件下，在 120 min 内对双酚 A 的去除率可以达到 86.4%。

Zhuo 等^[39]发现在低温状态下（5 $^\circ\text{C}$ ），纳米零价铁/高碘酸盐高级氧化体系（nZVI-BC/PI）在 1 min 内能够实现 100% 降解对乙酰氨基酚（ACT，1 mg/L），并且在较宽的 pH 范围（1~11）均表现出较强的降解能力，改善了 PI 氧化体系的 pH 极限。在反应过程中， $\bullet\text{OH}$ 作为主要活性物质与 $^1\text{O}_2$ ，Fe（IV）， $\bullet\text{O}_2^-$ 和电子转移协同降解 ACT。

1.3.4 过渡金属活化

在以往的研究中，过渡金属及其化合物在 PMS、PDS 和 H_2O_2 体系中表现出优异的氧化降解性能，其中包括 Mn、Fe、Co 和 Cu 基等催化剂。过渡金属可不受环境条件影响下活化氧化剂，使其产生大量活性氧化物种去攻击水中的有机污染物。同理，过渡金属及其化合物也被成功地用于高碘酸盐的非均相活化，并具有理想的氧化效果。Wang 等^[41]采用异相催化剂 FeS 活化 PI 降解内分

泌干扰物双酚 AF (BPAF)。结果显示, FeS/IO_4^- 体系能够有效降解 BPAF, 与碱性条件相比, 酸性条件对 BPAF 的降解效率更高。自由基捕获实验和 EPR 结果表明, $^1\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 SO_4^{2-} 参与了 BAPF 降解, 其中 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 是主要自由基, S^{2-} 和 SO_3^{2-} 是产生 SO_4^{2-} 的主要原因。在另一项研究中, Fang 等^[42]提出氧化锰/生物炭复合材料 ($\text{Mn}_x\text{O}_y@\text{BC}$)/PI 系统活化降解土霉素 (OTC)。据报道。生物炭表面官能团可以使锰活性物质 ($\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{III})$ 和 $\text{Mn}(\text{IV})$) 可以有效活化 PI 产生 $^1\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。在 25 °C 下 $\text{Mn}_x\text{O}_y@\text{BC}/\text{PI}$ 对 OTC 的降解率为 97.5%。虽然, 过渡金属氧化物具有优异的活化性能, 但是它们存在难以回收, 适用 pH 范围窄, 可能造成金属离子析出易造成二次污染问题。因此, 为解决上述问题, 大量研究人员利用双金属氧化物或者碳基材料负载过渡金属氧化物用于活化 PI 降解有机污染物。例如, Hu 等^[43]将活性污泥与高锰酸钾和聚六亚甲基二胍通过一步热解法制备高效活化 PI 的污泥衍生生物炭 (SDB), 实现了废物资源化和消除有害污染物的双重目的。SDB-PI 系统在 6 min 内对浓度为 41.5 μM 的氧氟沙星 (OFL) 实现了 100% 去除率, 该体系几乎不受无机离子或腐殖酸影响, 表明其在实际应用中的潜在价值。Mn 的氧化还原促进了 PI 活化, 活性碘 (RIS) 的主导作用和 $^1\text{O}_2$ 的参与共同促进了 OFL 降解。

1.4 锰氧化物材料的研究进展

锰是地壳中第三丰富的元素, 锰氧化物 (MnO_x) 普遍存在于土壤、沉积物和自然水体等自然环境中, 在许多生物地球化学元素循环中起着至关重要的作用。常见的 MnO_x 包含不同价态, 主要分为氧化锰 (MnO)、二氧化锰 (MnO_2)、三氧化二锰 (Mn_2O_3) 和四氧化三锰 (Mn_3O_4), 其中 MnO_2 具有多种晶相结构。与其他金属氧化物相比, MnO_x 由于具有较大的比表面积和较高的反应活性, 被公认为最强的吸附剂和氧化剂, 其复合材料已被证明能有效去除废水中的污染物。Gao 等^[44]采用浸渍法合成锰改性活性氧化铝吸附剂材料 MAA, 对水中氟化物有较高的脱除效率。侯冬梅等人^[45]利用壳聚糖包埋生物质铁锰氧化物制备生物质吸附材料 (CH-BFMO)。基于动力学和吸附等温模型, 并借助一系列表征分析表明 CH-BFMO 具有较大的比表面积 ($91.3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 对 Sb (III) 有较好的吸附能力, 在酸性条件下吸附容量达到 37.6 mg/g。与无机污

染物一样，有机污染物对锰氧化物复合材料也表现出较高的亲和性，并能有效地从水溶液中去。例如，Shen 等^[46]采用化学共沉淀法制备二氧化锰改性生物炭（Mn-BC）以提高其对四环素吸附能力。由于 KMnO_4 的强烈氧化作用，BC 的纳米孔结构转化为中孔或大孔，从而使 BC 的总孔容和比表面积比原始 BC 提高了约 2 倍。TC 吸附结果表明，Mn-BC 具有较高的吸附容量（131.49 mg/g），拟二阶动力学模型描述了 TC 在 Mn-BC 上的吸附行为，吸附过程既涉及物理吸附，也涉及到化学相互作用。在另一项研究中，Ma 等^[47]采用两步法制备了铁锰氧化物负载丙烯酸聚合物（AP/MIMO），并将其用于吸附亚甲基蓝（MB）。AP/MIMO 吸附 MB 动力学和等温线分析表明，MB 吸附过程是在均质表面的单分子层吸附，是由化学机制主导的吸附过程。根据吸附试验和理论计算证实吸附机理主要包括材料表面-COO 基团与 MB 分子间的离子交换吸附以及 Fe 和 Mn 促进 MB 的表面络合机制。

锰氧化物复合材料不仅具有吸附性能可以自身消除有机和无机污染物，还能提高对有机污染物的催化降解能力。通常，AOPs 中使用的氧化剂包括过氧化氢（ H_2O_2 ）、过硫酸盐（PS）和高碘酸盐（PI），它们可以成功地和锰氧化物结合并产生有效活性氧物质。李广英等^[48]通过水热法合成 Mn/Fe 双金属氧化物催化剂 MnFeO ，耦合 PMS 降解废水中的双酚 A（BPA）。在碱性条件下，40 min 内降解了体系内 98.8% 的 BPA，实现了完全去除。通过淬灭实验和 EPR 表明 MnFeO/PMS 体系中的优势自由基为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ， $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 。锰氧化物的催化活性与 Mn 的价态密切相关，对单一锰氧化物负载于载体上不仅有利于提高金属氧化物的分散性，还能对其形貌进行调控增强其比表面积以强化其传质效果。Du 等^[49]制备了不同价态的锰氧化物，以磺胺类抗生素作为目标污染物，探究其在高碘酸盐系统中的催化活性，活化反应活性依次为 $\text{MnO}_2 > \text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{Mn}_2\text{O}_3$ 。研究发现， MnO_2 具有更小的粒径以提供更多的活性位点， $^1\text{O}_2$ 和表面络合的 $\text{IO}_3^{\cdot}$ 是主要活性物质。Yang 等^[50]合成了不同晶体构型的二氧化锰，用来激活 PI 降解磺胺甲恶唑， $\gamma\text{-MnO}_2$ 表现出出色的催化能力。XPS 分析表明，由于 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的 Mn（IV）含量最高，表明可能有利于非自由基活化过程。降解速率取决于 MnO_2 的性质，包括晶相结构、比表面积和表面官能团。综上所述，锰氧化物改善了复合材料的表面形貌，官能团和元素组成，从而提高其吸附能力，但其对

有机污染物的潜在吸附机制尚不明确。同时，已经发现 MnO_2 对 PI 具有良好的催化性能，但其复合材料的催化机制和活性位点仍不清楚。因此，通过浸渍热解在生物炭表面产生混合型锰氧化物，探究其吸附去除水中有机污染物的机制；采用水热法合成不同晶相二氧化锰负载生物炭，深入探讨 $\text{MnO}_2@\text{RBC}/\text{PI}$ 体系的催化性能，机理以及活性位点。

1.5 研究目的与内容

1.5.1 研究意义

抗生素是人类治疗和畜牧业中广泛使用的基本抗菌剂。由于抗生素消费量的激增和不当处置，这加剧了由残留抗生素等新兴污染物引起的水污染问题。其中，环丙沙星（CIP）和四环素（TC）因其强大的抗菌性能而成为使用最多的药物。由于人或动物的代谢不完全和传统技术去除效果不佳，导致残留的 CIP 和 TC 不断排放到自然水体中。已经在地表水、地下水和饮用水中检测出不同浓度的抗生素残留物。因此，迫切需要高效的处理工艺用于去除水体中抗生素污染问题。

吸附技术具有成本效益高，易于操作和环境足迹小等特点被认为是有效去除水体中抗生素的有效方法。吸附剂的种类、吸附剂的性质以及对废水的组成对吸附效率有密切的关系。而生物炭因其孔隙结构丰富、比表面积高和表面功能可调节等优点而得到广泛应用。另一方面，抗生素分子存在高溶解性和生物难降解性，仅仅依赖吸附技术难以从水中彻底清除。在这方面，高级氧化技术（AOPs）被认为是一种有效技术，可以通过在介质中产生活性氧物质来降解生物难降解的有机污染物（ROPs）。基于高碘酸盐（PI, IO_4^- ）的高级氧化技术脱颖而出，相比于传统氧化剂，高碘酸盐可以产生高活性氧化物质，以降解水体中的抗生素。然而，在无有效催化剂的情况下，高碘酸盐去除抗生素的能力非常有限。因此，探索高效，快速和资源节约型的高碘酸盐催化剂受到越来越多的关注。过渡金属氧化物催化剂因其较低的能量需求和优异的催化性能是很有前途的催化剂选择。然而，此类材料存在一些缺点，例如金属氧化物团聚问题，导致其可用比表面积减少。同样，生物炭也是解决上述问题的有利选择，它具

有高比面积、多官能团、可调整的电子结构和优异的导电性，可以避免金属氧化物的团聚现象。但是，由于原始生物炭的吸附和降解能力有限，其去除抗生素的能力是远远不够的。因此，迫切需要对其改性，开发优异的吸附或降解性能，成本低和制备简单的生物炭基材料具有实际意义。

1.5.2 研究内容

本研究以水稻秸秆为碳源，通过简单浸渍热解和水热法合成具有吸附能力的 Mn-RBC 和 Mn/Na-RBC 以及具有催化能力的 δ -MnO₂@RBC，并将其用于去除水体中的抗生素污染物 CIP 和 TC。具体研究内容如下：

（1）通过水稻秸秆生物炭与高锰酸钾（KMnO₄）浸渍热解制备了一种锰氧化物负载生物炭 Mn-RBC，通过 SEM-EDS、XRD、FTIR、XPS、BET 和元素分析等表征技术，对改性后生物炭进行理化性质分析。以 CIP 为目标污染物，研究了环境因素对吸附实验的影响，确定吸附最佳投加量和 pH 条件，并结合表征分析和动力学、等温线和热力学模型解析 CIP 在 Mn-RBC 上的吸附机制。

（2）通过 KMnO₄ 和氢氧化钠（NaOH）有序活化制备具有高比面积和孔容的吸附材料 Mn/Na-RBC。通过一系列表征手段分析其表面形貌、晶体结构和官能团等化学性质。通过吸附模型拟合和吸附前后 XPS 和 FTIR 分析，探究 Mn/Na-RBC 对 CIP 和 TC 吸附机理。

（3）通过水热法合成了不同晶相二氧化锰负载生物炭（ α -、 β -、 γ -、 δ -MnO₂@RBC），结合对照试验筛选不同晶相二氧化锰负载生物炭中对 PI 催化性能最佳催化剂材料。并探究其在 PI 系统中的降解性能的影响，如催化剂投加量，氧化剂浓度，初始 pH 值和共存阴离子；采用 XPS，XRD 和 BET 等表征手段探究 α -、 β -、 γ -、 δ -MnO₂@RBC 的理化性质以及 δ -MnO₂@RBC/PI 体系对 TC 的催化机制研究。

1.5.3 技术路线

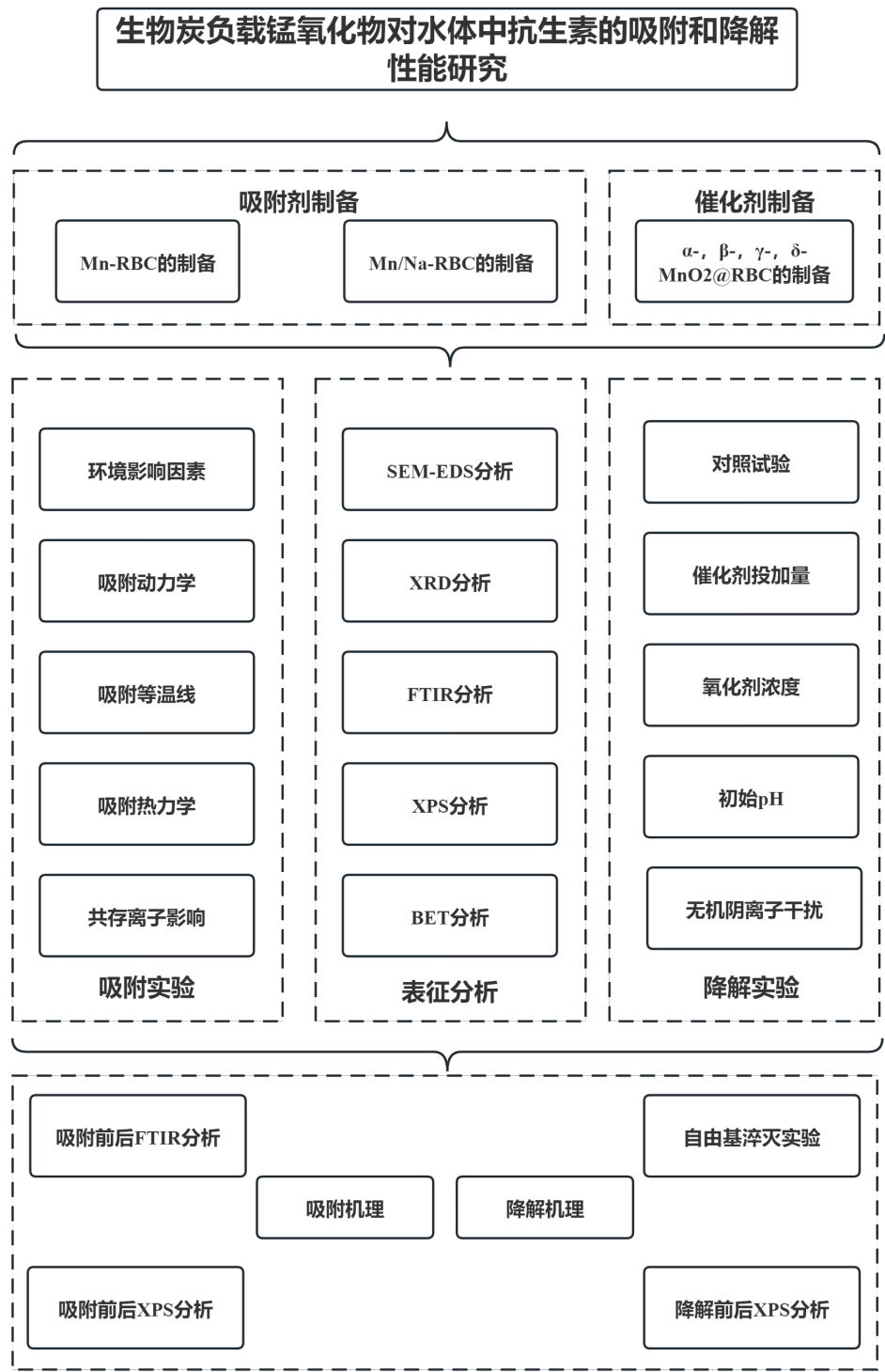


图 1-2 本研究技术路线

Fig1.2 Technical line of this study

第 2 章 生物炭的制备及表征

2.1 实验试剂与器材

2.1.1 实验材料与试剂

本研究所使用的主要实验试剂如表 2-1 所示。为保证实验的精确度，实验过程中，所有溶液均使用超纯水进行配置，污染物储备液置于冰箱中冷藏避光保存，其余溶液现配现用。

表 2-1 实验所用化学试剂

Table2-1 List of chemical reagents in the experiment

试剂名称	化学式	规格	生产厂家
环丙沙星	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$	$\geq 98\%$	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
四环素	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$	$\geq 99\%$	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
高锰酸钾	$KMnO_4$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	$NaOH$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
高碘酸钠	$NaIO_4$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
硫酸锰	$MnSO_4 \cdot H_2O$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
硫酸铵	$(NH_4)_2SO_4$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
过硫酸铵	$(NH_4)_2S_2O_8$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
硫代硫酸钠	$Na_2S_2O_3$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
甲醇	CH_3OH	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
糠醇	$C_5H_6O_2$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
碘化钾	KI	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氯化钠	$NaCl$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氯化钾	KCl	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氯化钙	$CaCl_2$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氯化镉	$CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
硫酸钠	Na_2SO_4	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

续表 2-1 实验所用化学试剂

试剂名称	化学式	规格	生产厂家
硝酸钠	NaNO_3	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
碳酸钠	Na_2CO_3	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
亚甲基蓝	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
甲基橙	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3\text{Na}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

2.1.2 实验仪器与设备

本研究实验所用仪器如表 2-2 所示

表 2-2 实验所用仪器设备

Table2-2 Instrumentation used for experiments

仪器名称	型号	生产厂家
磁力搅拌器	S82-2A	上海志威电器有限公司
电子天平	FA1004B	上海佑科仪器仪表有限公司
纯水仪	UP-1830	沃特尔水处理设备有限公司
电热鼓风干燥箱	DHG-9101	上海三发科学仪器有限公司
水浴振荡器	SHA-C	金坛区白塔新宝仪器厂
pH 测定仪	PHS-25	上海雷磁仪器厂
马弗炉	MFL206-12	芜湖科标仪器设备有限公司
紫外分光光度仪	L5s	上海仪电分析仪器有限公司
傅里叶红外光谱仪	Thermo Fisher	美国赛默飞世尔科技
扫描电子显微镜	MIRA LMS	泰思肯贸易有限公司
EDS 能谱仪	MIRA LMS	泰思肯贸易有限公司
元素分析仪	Thermo Fisher	美国赛默飞世尔科技
X 射线衍射仪	SmartLab SE	日本岛津
X 射线光电子能谱仪	K-Alpha	美国赛默飞世尔科技
全自动比表面积和孔径分析仪	ASAP 2460	麦克默瑞提克仪器有限公司

2.2 水稻秸秆改性生物炭的制备

2.2.1 原始生物炭的制备

本研究采用水稻秸秆作为原始生物质（取自安徽芜湖），收集来的水稻秸秆用纯水清洗干燥后经粉碎机粉碎后备用。取水稻秸秆粉末于坩埚中，将坩埚放入马弗炉中，从室温以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保持温度 2 h 。为保证碳化过程在限氧条件下进行，整个碳化过程持续通入氮气直到冷却至室温结束。结束后，取出坩埚中的生物炭，研磨过 100 目筛后用去离子水反复洗涤至中性，于烘箱 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h ，得到原始生物质炭，记作 RBC。

2.2.2 高锰酸钾改性生物炭制备

取适量的高锰酸钾试剂于 150 mL 烧杯中，加入 100 mL 超纯水，配成浓度为 0.1 M 的高锰酸钾溶液。取 5 g RBC 倒入上述 0.1 M 高锰酸钾溶液的烧杯中，磁力搅拌机上搅拌 12 h 。真空抽滤后，得到浸渍后生物炭，并置于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥至恒重。取 2 g 干燥后的浸渍生物炭放入马弗炉中，在限氧条件下以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保持温度 1 h 。冷却后，研磨过 100 目筛并用去离子水反复洗涤至中性，于烘箱 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h ，得到锰氧化物负载生物炭，记作 Mn-RBC。

2.2.3 氢氧化钠和高锰酸钾有序活化生物炭制备

Mn/Na-RBC 的具体制备流程如下。（i）RBC：将磨碎并烘干的稻草秸秆放入管式炉中，在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 N_2 气氛下热解 2 h ，加热速度为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，得到原始稻草生物（RBC）。（ii）Mn/Na-RBC：将 RBC 和 KMnO_4 溶液混合，磁力搅拌 24 h 后烘干至恒重后得到 RBC/ KMnO_4 混合物。将 RBC/ KMnO_4 混合物浸入 100 mL 含有 1 M NaOH 的去离子水中，持续搅拌 12 h 后烘干。取 2 g 干燥后的生物炭放入马弗炉中，在限氧条件下以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保持温度 1 h 。冷却后，研磨过 100 目筛并用 0.1 M HCl 进行漂洗，以去除残留的 NaOH 和杂质。随后，用去离子水（DI）反复洗涤至中性，于烘箱中 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥

12 h, 得到复合改性生物炭, 记作 Mn/Na-RBC。

2.2.4 不同晶相二氧化锰负载的制备生物炭

将粉碎后的水稻秸秆粉末放于坩埚中, 将坩埚放入马弗炉中, 从室温以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持温度 2 h。为保证碳化过程在限氧条件下进行, 整个碳化过程持续通入氮气直到冷却至室温结束。结束后, 取出坩埚中的生物炭, 研磨过 100 目得到原始生物质炭。

$\alpha\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 的制备方法: 将 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1.825 g)、 $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1.352 g)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2.643 g) 和 RBC (1 g) 混合后倒入 40 mL 超纯水中, 磁力搅拌 30 min, 然后将混合物转移至水热高压反应釜中 (体积 100 mL), 在鼓风干燥箱内 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 12 h。冷却至室温后用去离子水和无水乙醇冲洗多次, 将得到的固体在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥过夜, 得到 $\alpha\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 。

$\beta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 和 $\gamma\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 制备方法: 对于 $\beta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$, 将 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合溶解后和 RBC, 倒入 40 mL 超纯水中, 室温条件下磁力搅拌 30 min, 然后将混合物转移至不锈钢高压反应釜中 (体积 100 mL), 在 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 12 h, 用乙醇和去离子水各洗涤三次。最后将固体置于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥至恒重。对 $\gamma\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 来说, 将反应温度从 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 改为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 其他条件与 $\beta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 合成步骤保持一致即可得到。

$\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 的制备: 将 KMnO_4 (1.896 g)、 $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.338 g) 和 RBC, 混合后倒入 70 mL 超纯水中, 磁力搅拌 30 min, 然后将混合物转移至水热高压反应釜中 (体积 100 mL), 在干燥箱中 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 24 h, 用去离子水和乙醇多次洗涤后得到黑色固体, 最后将固体置于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥。

2.3 生物炭材料的表征

2.3.1 扫描电子显微镜及能谱 (SEM-EDS)

将真空干燥后的材料用乙醇超声分散处理后, 随后置于导电胶上喷金。采用扫描电子显微镜和能量色散光谱 (捷克 TESCAN MIRA LMS) 研究材料的表面形貌, 能谱同步测量材料的表面元素分布。

2.3.2 全自动比表面积和孔径分析仪（BET）

使用 Micromeritics ASAP 2460（USA）根据布鲁纳-埃美特-泰勒（BET）方法测量了材料的比表面积、孔径分布和总孔体积。

2.3.3 X 射线衍射仪（XRD）

采用 X 射线衍射仪（XRD; SmartLab SE, Rigaku, 日本）测定了生物炭的晶体结构。将制备的材料经真空干燥箱充分干燥后，然后将样品置于 X 射线衍射仪的样品槽中，压实后开始测量，测量过程中辐射源选用 Cu Ka，扫描角度 $10\sim 80^\circ$ （ 5θ ）。

2.3.4 傅里叶红外光谱（FTIR）

傅里叶红外光谱（FTIR）（Nicolet iS5, Thermo Scientific, 美国）用于测定材料表面官能团，检测波长范围为 400 至 4000 cm^{-1} 。

2.3.5 X 射线光电子能谱（XPS）

X 射线光电子能谱（XPS）（K-Alpha, Thermo Scientific, 美国）用于研究材料的元素组成、含量和化学键等相关信息。

2.3.6 元素分析仪（EA）

将 $1.0\sim 3.0\text{ mg}$ 样品于元素分析仪配置的锡舟中，折叠压紧后放入自动进样器中进行测量 C、H、N、S 含量测定，O 的测试方法同上述操作步骤。每个样品测定三次取平均值。

2.3.7 等电位点（ pH_{zpc} ）

根据文献 Zhu 等^[51]的方法，取 100 mL 离心管，向其中加入 50 mL 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液。用 HCl 和 NaOH 调节 pH 为 $3.0\sim 10.0$ ，记作 $\text{pH}_{\text{Initial}}$ 。取 10 mg 材料放入离心管中，在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下振荡 48 h ，测量溶液 pH 值，记作 pH_{Final} 。以

pH 差值 $\Delta\text{pH}=\text{pH}_{\text{Initial}}-\text{pH}_{\text{Final}}$ 作图，所得曲线与 X 轴交点为等电位点 (pH_{zpc})。

2.4 实验设计与方法

2.4.1 吸附实验设计

通过批量吸附法研究抗生素在吸附剂上的吸附行为。吸附试验使用 50 mL 塑料离心管进行，通过盐酸与氢氧化钠调节吸附体系的 pH 以满足实验条件，设置水浴振荡锅温度为实验所需温度，转速为 220 rpm，吸附平衡后取离心管内一定量的上清液经 0.45 μm 的滤头过滤后利用紫外分光光度计在 $\gamma=270\text{ nm}$ (CIP) 和 $\gamma=358\text{ nm}$ (TC) 处检测抗生素剩余浓度。为保证实验数据的准确性，所有实验均进行三次重复。

2.4.1.1 吸附动力学实验

配置初始浓度为 10 mg/L 的 CIP 或 TC 溶液，通过 0.1 M 的盐酸和氢氧化钠调节溶液的初始 pH 为 3.0 ± 0.1 。随后，将 15 mg 吸附剂与 20 mL 抗生素溶液倒入 50 mL 离心管中，25 $^{\circ}\text{C}$ 黑暗条件下恒温振荡，每隔一段时间取样经注射过滤器过滤并测定滤液中抗生素的剩余浓度。

2.4.1.2 等温吸附试验

利用浓度为 200 mg/L 的 CIP 或 TC 母液稀释得到初始溶度分别为 5、15、25、50、100、150 和 200 mg/L 的 CIP 或 TC 溶液，并调节溶液 pH 为 3.0 ± 0.1 。分别量取上述浓度溶液 20 mL 加入至 50 mL 离心管中并加入 15 mg 吸附剂。25 $^{\circ}\text{C}$ 黑暗条件下振荡 12 h，结束后取上清液经注射过滤器过滤并测定滤液中抗生素的剩余浓度。

2.4.1.3 吸附热力学实验

热力学吸附实验选取 298、308 和 318 K 三个温度梯度，将 15 mg 吸附剂与 20 mL 不同浓度的 CIP 或 TC 溶液混合，分别在 3 个温度下振荡 12 h，吸附平衡后取上清液经注射过滤器过滤并测定滤液中抗生素的剩余浓度。

2.4.1.4 吸附剂投加量影响实验

分别投加 5、10、15、20 和 25 mg 吸附剂于离心管中，再向其加入 20 mL 浓度为 10 mg/L 的 CIP 或 TC 溶液，恒温振荡 12 h 后，取上清液经注射过滤器

过滤并测定滤液中抗生素的剩余浓度。

2.4.1.5 溶液 pH 影响实验

取适量体积的 CIP 或 TC 母液于超纯水中，配置成初始浓度为 10 mg/L 的抗生素溶液，通过 0.1 M 盐酸和氢氧化钠调节 pH 分别为 3.0±0.1、4.0±0.1、5.0±0.1、6.0±0.1、7.0±0.1、8.0±0.1、9.0±0.1 和 10.0±0.1，于 25 °C 黑暗条件下振荡 12 h，结束后取上清液经注射过滤器过滤并测定滤液中抗生素的剩余浓度。

2.4.1.6 共存离子影响实验

实验选取 Na⁺、K⁺、Ca²⁺和 Cd²⁺参与吸附过程。将抗生素母液于 NaCl、KCl、CaCl₂ 和 CdCl₂ 溶液按照一定比例混合，并通过超纯水定容至 100 mL，使得 CIP 或 TC 溶液浓度为 10 mg/L，离子浓度分别为 0.01、0.05、0.10 mol/L。随后将 20 mL 含有特定离子的混合溶液与 15 mg 吸附剂添加至离心管中，25 °C 下恒温振荡 12 h，吸附结束后测量抗生素剩余浓度。

2.4.2 降解实验设计

所有降解实验均在 250 mL 玻璃锥形瓶中进行，以 δ-MnO₂@RBC 为例，将 30 mg 的 δ-MnO₂@RBC 与 100 mL 浓度为 100 mg/L 的四环素溶液混合，随后，立刻将 PI 溶液注入反应体系，使体系中 PI 浓度为 2 mM，开始 TC 降解反应。在指定的时间间隔（0、5、10、15、20、30、45 和 60 min），用注射器取 1.0 mL 溶液，用 0.22 μm 的滤膜进行过滤，将过滤后的溶液注入预先存有 1.0 mL，浓度为 100 mM 的 Na₂SO₃ 猝灭剂的离心管中以终止降解反应。最后，使用紫外分光光度计在 γ=358 nm 处测定每个时间点 TC 剩余浓度。

2.4.3 吸附和降解数据分析方法

2.4.3.1 吸附容量计算 q_e (mg/g)

吸附容量是指单位吸附剂吸附吸附质的量，可以用来评价吸附材料的去除性能，计算公式如式（2-1）所示：

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (2-1)$$

式中，C₀ (mg/L) 表示污染物的初始浓度，C_t (mg/L) 表示 t 时刻时在吸

附质中的剩余浓度， V (ml) 表示溶液体积， m (g) 表示吸附剂的投加量。

2.4.3.2 去除率 R (%)

去除率可用来直观吸附剂对目标吸附质的去除效果，其计算公式如式 (2-2) 所示：

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2-2)$$

式中， C_0 (mg/L) 表示污染物的初始浓度， C_t (mg/L) 表示 t 时刻时在吸附质中的剩余浓度。

2.4.4 吸附动力学模型

吸附动力学的常用模型有四种，第一种是伪一阶动力学模型，通常被广泛用于描述不同污染物从液相进入多孔介质的吸附动力学，吸附过程主要受颗粒内部传质阻力的影响。第二种是伪二阶动力学模型，主要假设吸附速率受化学反应或吸附剂表面吸附位点空位平方的影响，通过共用或交换电子的方式控制吸附过程。第三种和第四种分别是颗粒扩散内扩散模型和 Elovich 模型。

2.4.4.1 伪一阶动力学模型

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (2-3)$$

式中， q_e (mg/g) 为平衡时吸附剂的吸附容量； q_t (mg/g) 是时间 t 时刻时的吸附容量； k_1 (min^{-1}) 是伪一阶吸附速率常数。

2.4.4.2 伪二阶动力学模型

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

式中， q_e (mg/g) 为平衡时吸附剂的吸附容量； q_t (mg/g) 是时间 t 时刻时的吸附容量； k_2 (min^{-1}) 是伪二阶吸附速率常数。

2.4.4.3 颗粒内扩散模型

颗粒内扩散模型可以识别出扩散步骤中的限速步骤。其表达式如式 (2-5) 所示：

$$q_t = K_t t^{\frac{1}{2}} + C \quad (2-5)$$

式中, q_t (mg/g) 是时间 t 时刻时吸附剂的吸附容量; K_t [mg/ (mg·min^{1/2})] 为颗粒间扩散速率常数, 与颗粒的扩散系数有关; C 为与边界层厚度有关的常数。

2.4.4.4 Elovich 模型

Elovich 动力学模型多用于表面能量分布不均匀的吸附剂, 并且吸附过程以化学吸附为主。其计算公式如 (2-6) 所示:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta t + 1) \quad (2-6)$$

式中, q_t (mg/g) 是时间 t 时刻时吸附剂的吸附容量, t (min) 表示时间; α (mg (g·min)⁻¹) 和 β (g·mg⁻¹) 分别表示初始吸附速率和解吸常数。

2.4.5 吸附等温线模型

等温线是指在一定温度下, 液相平衡时吸附质浓度与固相平衡吸附量之间的关系。我们可以用等温线来模拟平衡吸附数据, 并利用等温线来研究吸附机理、最大吸附量以及吸附剂性质等吸附信息。常用的吸附等温模型包括 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 吸附等温线模型等。

2.4.5.1 Langmuir 吸附等温线模型

1916 年, 由由 Irving Langmuir 提出 Langmuir 吸附等温模型, 如式 (2-7) 所示。Langmuir 模型是描述吸附分子在固体表面形成单分子层吸附的理论模型。

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2-7)$$

式中, q_e (mg/g) 是吸附平衡时单位吸附剂对目标污染物的吸附容量; C_e (mg/L) 是达到平衡时的吸附质在溶液中的浓度; q_m (mg/g) 是理论最大吸附容量; K_L (L/mg) 是 Langmuir 吸附模型常数。

2.4.5.2 Freundlich 吸附等温线模型

Freundlich 吸附等温线模型是一个可逆的非理想吸附经验模型, 如式 (2-8) 所示。与 Langmuir 等温线模型不同的是, Freundlich 模型是基于非均质表面提

出可以用来描述多分子层吸附的等温线模型。

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2-8)$$

式中， q_e (mg/g) 是吸附平衡时单位吸附剂对目标污染物的吸附容量； C_e (mg/L) 是达到平衡时的吸附质在溶液中的浓度； K_F ($\text{mg}^{1-\frac{1}{n}} \cdot \text{L}^{\frac{1}{n}}/\text{g}$) 是 Freundlich 吸附模型常数。 $1/n$ 是 Freundlich 吸附模型指数常数。

2.4.5.3 Temkin 吸附等温线模型

$$q_e = A \ln (K_T C_e) \quad (2-9)$$

式中， q_e (mg/g) 是吸附平衡时单位吸附剂对目标污染物的吸附容量； C_e (mg/L) 是达到平衡时的吸附质在溶液中的浓度； A 是与吸附热有关的常数； K_T (L/g) 是 Temkin 等温线常数。

2.4.6 吸附热力学模型

吸附热力学的研究是探讨吸附行为和揭示吸附机理必不可少的内容。在吸附过程发生的过程中,吸附质逐渐向吸附剂表面迁移,整个体系的能量分布会相应改变。通过对不同温度下的等温吸附数据进行拟合,再通过公式(2-10)和(2-11)计算热力学参数,进而揭示吸附过程中的能量变化,判断吸附过程的自发性。

$$\Delta G = -R \ln K_a \quad (2-10)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2-11)$$

式中， ΔG (kJ/mol) 为吉布斯自由能变； ΔH (kJ/mol) 为焓变； ΔS (J/(mol·K)) 为熵变； R 为气体常数,其值为 8.314 J/(mol·K)， T 为反应体系的热力学温度 K； K_a 为 Langmuir 吸附模型常数。

2.4.7 反应动力学分析

采用伪一级动力学拟合 TC 的降解速率,计算公式(2-12)如下:

$$- \ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = kt \quad (2-12)$$

其中， C_0 为 TC 初始浓度，mg/L； C_t 为 t 时刻 TC 的浓度，mg/L；t 为反应时间，min；k 为反应速率常数， min^{-1} 。

第3章 高锰酸钾改性生物炭吸附环丙沙星的性能与机理

3.1 引言

抗生素被广泛应用于人类治疗和畜牧业，是不可或缺的抗菌剂。由于抗生素滥用和处置不当，抗生素在环境中的扩散会对人类健康和生态系统造成重大影响。许多水体（包括地下水、地表水和废水）中都经常检测到抗生素，其中环丙沙星（CIP）是一种常见的氟喹诺酮类抗生素，常用于治疗呼吸道和泌尿道感染。由于人类和动物的新陈代谢不完全，以及传统技术的去除效果不佳，导致抗生素通过径流和渗透不断排入自然水体和土壤。因此，迫切需要一种制备简单，成本低且环境友好的吸附剂是目前去除抗生素的主要研究课题之一。

生物炭具有多孔结构发达、表面积大等优点，是一种很有前景的吸附材料。然而，在吸附新出现的污染物方面，原始生物炭和未改性生物炭仍然受到其官能团和孔隙率的限制。因此，可以通过改性（包括金属、酸和碱改性、非金属原子掺杂、老化和球磨）来优化原始生物炭的物理化学特性。与其他物理和化学改性方法相比，金属改性可用于增强生物炭的表面积和功能基团，从而提高其吸附能力。高锰酸钾（ KMnO_4 ）具有强氧化性，是控制生物炭孔隙结构和元素组成的有效活化剂，此外使用生物炭作为基质可有效抑制锰氧化物（ MnOx ）的聚集。

本章的主要目的：（1）以水稻秸秆为碳源， KMnO_4 为化学活化剂，通过简单方便的一步热解法制备锰氧化物负载的生物质炭（ Mn-RBC ），以解决锰氧化物易团聚问题；（2）表征一步热解法合成的 Mn-RBC 的表面形貌，晶体结构及表面官能团等相关理化性质；（3）通过吸附动力学、等温线和热力学研究环丙沙星在 Mn-RBC 上的吸附行为；（4）通过吸附模型和表征分析进一步揭示环丙沙星在 Mn-RBC 上的吸附机制。

3.2 Mn-RBC 表征分析

3.2.1 形貌分析 (SEM-EDS)

通过扫描电镜能谱仪测定了 RBC 和 Mn-RBC 的表面形态特征和主要元素的分布,如图 3-1 所示。图 3-1 (a) 和 (b) 表明 RBC 表面具有蜂窝状的管束结构,与秸秆生物质的纤维结构一致。相比于 RBC, Mn-RBC 表面较为粗糙且不平整,出现许多新的纳米颗粒。通过 EDS 可以判断这可能是新负载的 MnO_x 颗粒^[52]。由此可以证明锰氧化物被成功的负载在生物炭表面。除此之外, Mn-RBC 表面还形成新的孔隙结构,引发这种形貌变化的主要原因是高锰酸钾在高温下可以与生物炭中的碳发生实质性反应,并进一步影响生物炭的表面形貌、孔隙结构和官能团。

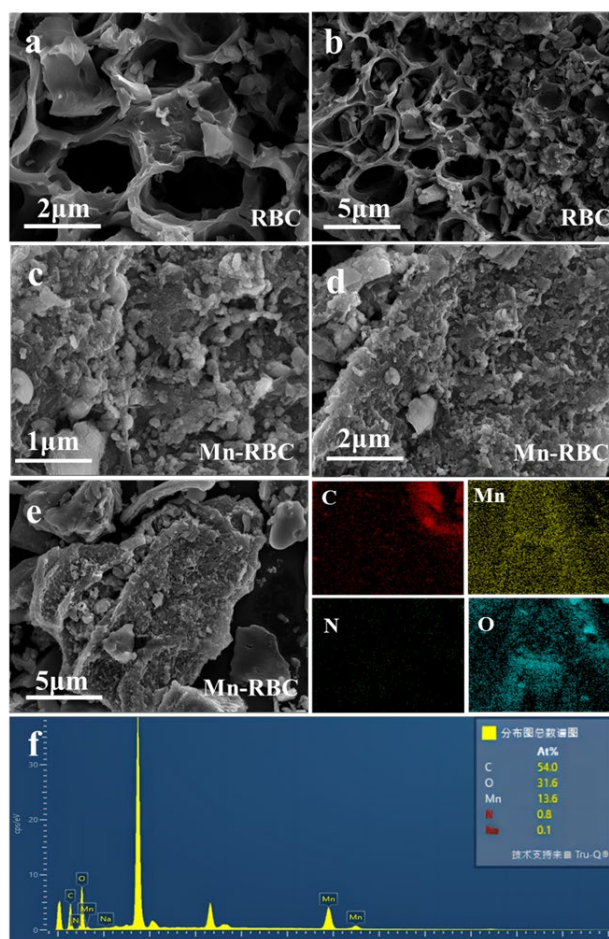


图 3-1 RBC 和 Mn-RBC 的 SEM-EDS 图

Fig.3-1 SEM-EDS plots of RBC and Mn-RBC

3.2.2 元素分析及 BET 分析

表 3-1 RBC 和 Mn-RBC 的元素组成

Table 3-1 Elemental composition of RBC and Mn-RBC

生物炭	元素 (%)				H/C	O/C	(N+O) /C
	C	H	O	N			
RBC	42.9	1.77	6.44	1.43	0.0418	0.1519	0.1857
Mn-RBC	40.17	0.93	6.22	1.24	0.0232	0.1548	0.1857

原始生物炭和锰氧化物负载生物炭的元素组成如表 3-1 所示。相比于原始生物炭 (RBC)，负载锰氧化物后 C, H, N 和 O 含量均有所下降，这可能是由于 KMnO_4 的强氧化作用以及与生物炭之间的化学反应所致^[53]。O/C、H/C 和 (N+O) /C 原子比可分别作为生物炭亲水性、芳香性和极性的指标^[54]。改性后，Mn-RBC 的 H/C 降低，O/C 增加表明其芳香性和亲水性增强。 N_2 吸附-解吸等温线和孔径分布是判断吸附剂吸附性能的重要参数，结果如表 3-2 所示。RBC 和 Mn-RBC 的 N_2 吸附-脱附等温线与典型的 I/IV 等温线相似 (图 3-2)，表明其主要为介孔和微孔结构。与 RBC 相比，Mn-RBC 的比表面积从 14.85 提高至 72.36 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，而孔径却从 11.55 降低至 2.40 nm，表明锰氧化物的存在会大幅增加生物炭的比表面积，但也会因 KMnO_4 的强氧化性而形成新的孔隙结构。Mn-RBC 优异的比表面积可以为 CIP 提供更多的吸附位点。

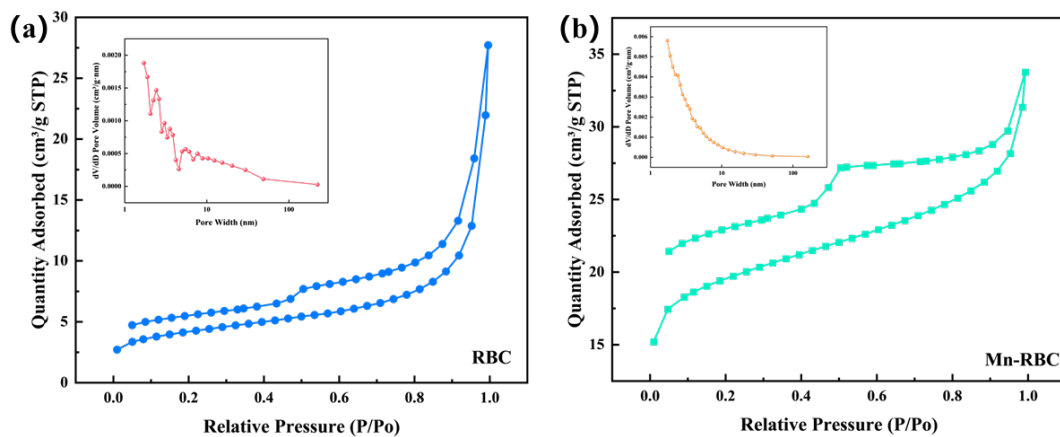


图 3-2 RBC 和 Mn-RBC 的 N_2 吸附-脱附曲线

Fig.3-2 N_2 adsorption-desorption curves of RBC and Mn-RBC

表 3-2 RBC 和 Mn-RBC 的孔隙参数

Table3-2 Pore parameters of RBC and Mn-RBC

生物炭	比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径 (nm)
RBC	14.85	0.0403	11.55
Mn-RBC	72.36	0.0298	2.40

3.2.3 FTIR 分析

通过傅立叶变换红外光谱分析了 RBC 和 Mn-RBC 的表面官能团 (图 3-3)。研究发现, 生物炭的各种吸附峰分别包括 C-O 的振动 ($1035\text{-}1101\text{ cm}^{-1}$)、C=C/C=O 的振动 ($1620\text{-}1624\text{ cm}^{-1}$) 和 Si-O-Si 的对称伸缩振动 ($462\text{-}465\text{ cm}^{-1}$) [55, 56]。 3435 cm^{-1} 处的宽峰代表羟基 (-OH) 的伸缩振动[57]。在 $789\text{-}801\text{ cm}^{-1}$ 处观察到的峰归因于苯环内 C-H 键的挠曲振动[58]。锰氧化物的引入导致 Mn-RBC 中的-OH 和 C-O 基团与 CIP 中的含 F、N 和 O 基团之间建立了氢键相互作用, 从而提高了 CIP 的吸附能力。

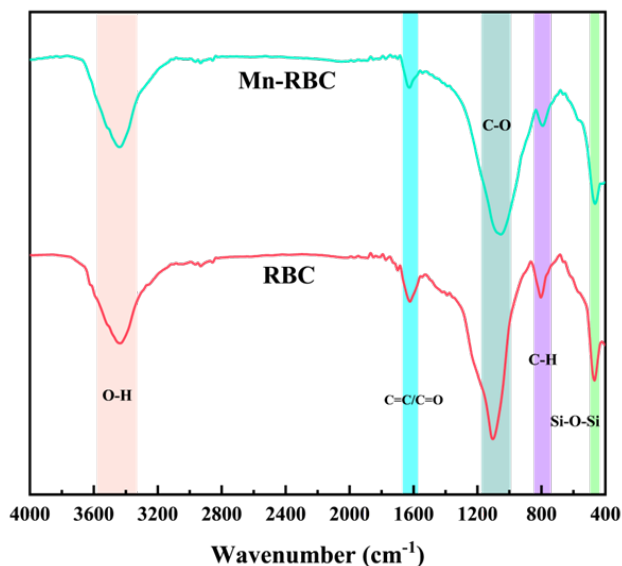


图 3-3 RBC 和 Mn-RBC 的 FTIR 谱图

Fig.3-3 FTIR spectra of RBC and Mn-RBC

3.2.4 XRD 分析

图 3-4 是 RBC 和 Mn-RBC 的 XRD 表征图。X 射线衍射图显示，所有样品都在约 26° 处具有尖锐的衍射峰，这与无定形碳相对应。水稻秸秆中含有大量的钾 (K)，热解后会产生 KCl ($2\theta=39.4^\circ$) [59]。改性后，Mn-RBC 的 XRD 图谱中出现了 24.7° 、 34.4° 、 35.1° 、 59.1° 和 31.2° 的新峰，表明形成了 MnO_2 、 MnO 和 K_2CO_3 。 20° 左右的特征峰与石墨结构的形成相对应[60, 61]。作为 π 电子供体的石墨结构能够与作为 π 电子受体的 CIP 形成 π - π 共轭。

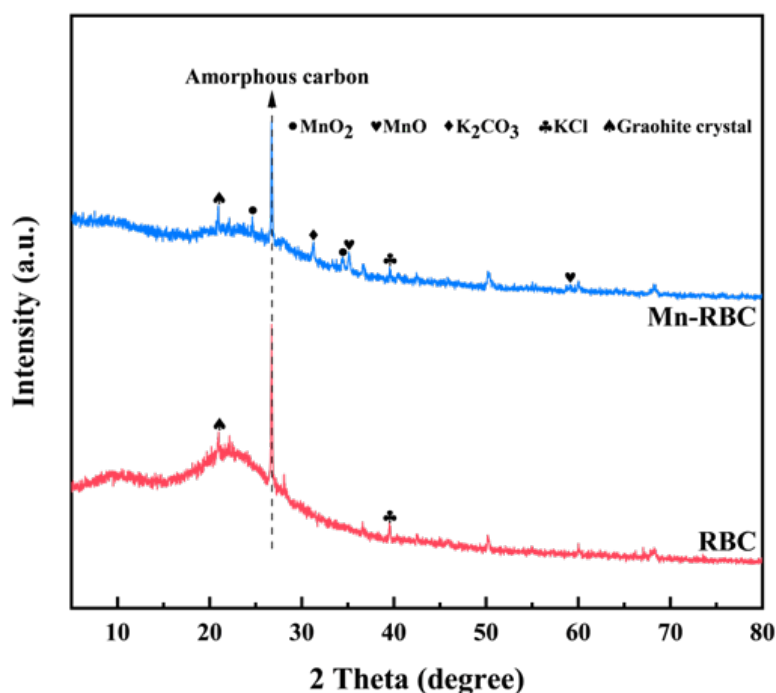


图 3-4 RBC 和 Mn-RBC 的 XRD 谱图

Fig.3-4 XRD spectra of RBC and Mn-RBC

3.2.5 XPS 分析

通过 XPS 分析确定了吸附剂的主要元素组成和金属价态。图 3-5 是 RBC 和 Mn-RBC 的 XPS 分析图谱。图谱显示，C1s 和 O1s 分别在 284.8 eV 和 532.5 eV 处有明显的峰。图谱表明，RBC 上的 C1s 的化学态分别为 284.8 eV (C-C/C=C)、286.5 eV (C-O) 和 289.5 eV (O-C=O)，而在 Mn-RBC 上出现了 288.2 eV (C=O) 的新峰[62]。与 RBC 相比，Mn-RBC 上的 C-C/C=C 和 C-O 含量降低，

C=O 含量增加, 说明经过 KMnO_4 改性后, 部分 C-C/C=C 和 C-O 转化为 C=O。O1s 图谱表明, 两种吸附剂表面含有 C=O 和 O-H 官能团。相较于 RBC, Mn-RBC 中 O-H 峰面积增加, 说明在改性过程中, Mn-RBC 表面引入大量的含氧官能团^[26]。此外, 在 Mn-RBC 上出现了 Mn2p (641.5 eV) 的新峰, 表明 Mn 被负载在了 RBC 上。特别是, Mn2p 被分为 Mn2p_{1/2} (653.3 eV) 和 Mn2p_{3/2} (641.6 eV) 两种化学态。Mn2p_{3/2} 峰与 Mn2p_{3/2} 峰之间的距离约为 11.7 eV, 说明 Mn 在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间呈现氧化态, 且 Mn2p_{3/2} 峰以 Mn (IV) 为主。Mn (III 和 IV) 的氧化态会诱发氧空位等晶格缺陷, 导致羟基氧的存在增加^[63]。这些结果表明 Mn-RBC 含有丰富的含氧官能团和活性位点, 这些官能团和活性位点可以通过各种机制 (包括氢键作用和 π - π 共轭) 增强其对 CIP 的吸附能力。

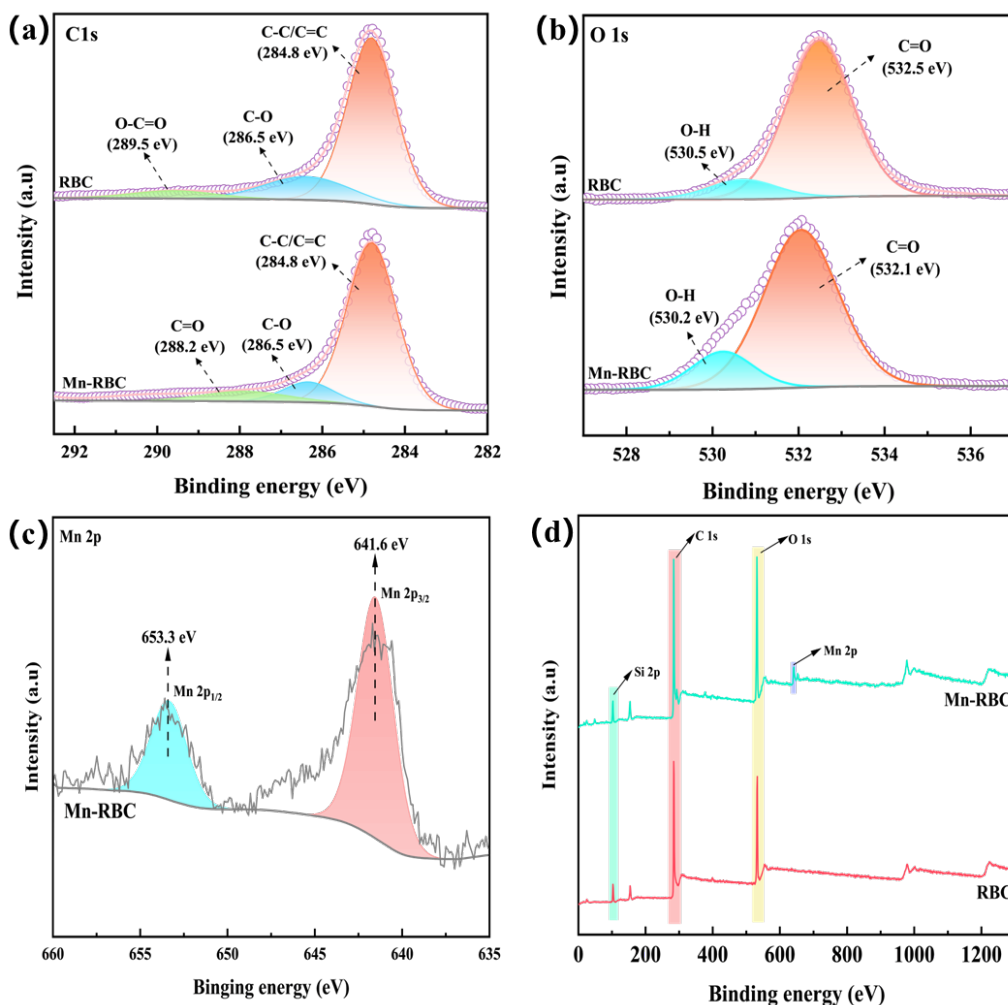


图 3-5 RBC 和 Mn-RBC 的 XPS 谱图

Fig.3-5 XPS spectra of RBC and Mn-RBC

3.3 Mn-RBC 对 CIP 的吸附性能研究

3.3.1 生物炭投加量对吸附环丙沙星的影响

吸附剂投加量对 RNC 和 Mn-RBC 吸附 CIP 的影响如图 3-6 所示。随着两种生物炭投加量的增加, CIP 的去除率逐渐上升, 分别由 5 mg 投加量时的 3.73%、6.26% 上升到 25 mg 时的 24.91%、34.78%。这是由于溶液中 CIP 浓度一定时, 随着生物炭投加量的增加, 吸附时与 CIP 的可接触面积也随之增加, 从而增强对 CIP 的吸附量。相反, 随着生物炭投加量的增加, Mn-RBC 的吸附容量却逐渐下降。这种相反的趋势是因为, 随着 Mn-RBC 的增加, 其吸附剂表面可以提供更多的活性位点, 从而可以吸附更多的 CIP。但随着生物炭投加量过剩, 体系中 CIP 浓度与生物炭比例下降, 溶液中过多的生物炭使得其表面部分活性位点空余, 造成不完全吸附, 因此单位质量下生物炭吸附的 CIP 容量也随之下降。

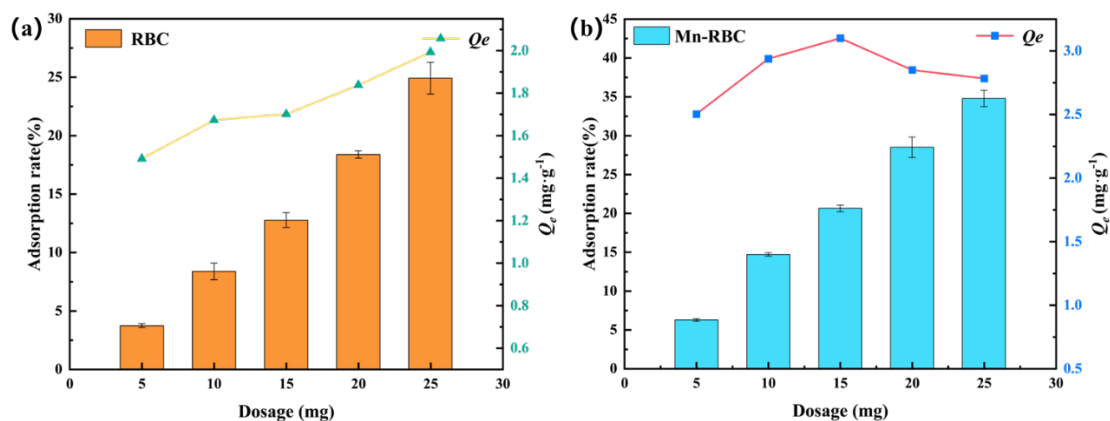


图 3-6 不同生物炭投加量对吸附 CIP 的影响

Fig. 3-6 Effect of different biochar dosage on the adsorption of CIP

3.3.2 溶液 pH 对生物炭吸附环丙沙星的影响

溶液的 pH 值控制着吸附剂的表面电荷, 并影响着 CIP 存在的分子形式, 从而影响吸附剂与污染物之间的吸附作用, 因此被认为是影响吸附剂与吸附质之间静电作用的重要因素。

为了进一步探讨溶液 pH 值对 RBC 和 Mn-RBC 吸附 CIP 的影响, 分别测定了 CIP 在不同 pH (3~10) 下的吸附容量, 实验结果如图 3-7 所示。以吸附容量

为参照，结合不同 pH 条件下 RBC 和 Mn-RBC 的 pH_{zpc} 以及 CIP 的形态分布，综合分析溶液 pH 对 RBC 和 Mn-RBC 吸附 CIP 的影响，进一步阐释吸附机理。

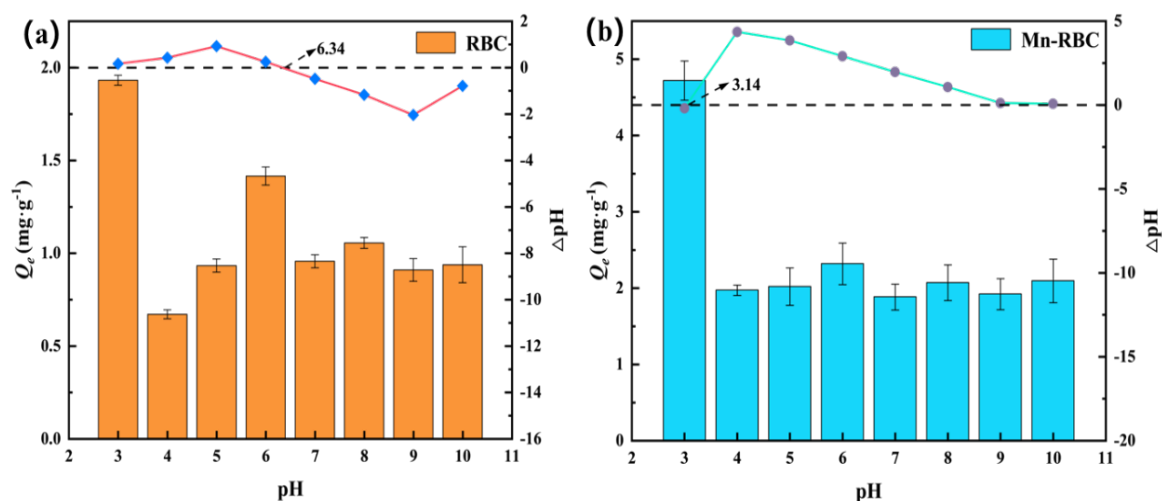


图 3-7 不同初始 pH 值对生物炭吸附 CIP 的影响

Fig.3-7 Effect of different initial pH on CIP adsorption by biochar

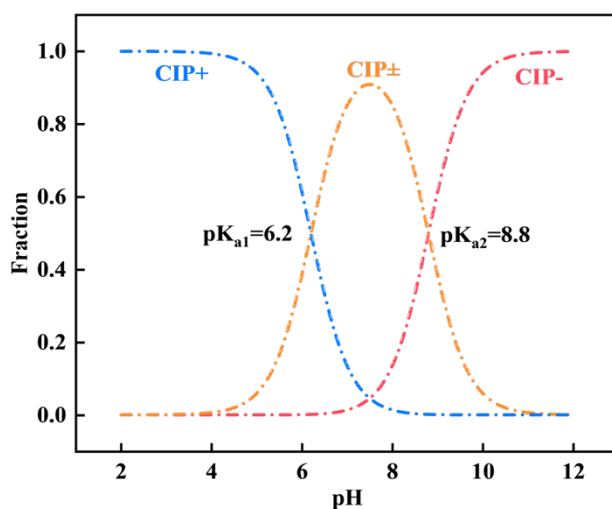


图 3-8 不同 pH 值下 CIP 解离图

Fig.3-8 CIP dissociation plots at different pH values

图 3-8 显示了不同 pH 值下 CIP 的电离情况，pK_a 值分别为 6.2 和 8.8，CIP 的主要种类为 CIP⁺ (pH<6.2)、CIP[±] (6.2<pH<8.8) 和 CIP⁻ (pH>8.8) [64]。随着 pH 值从 3 升高到 10，生物炭对 CIP 的吸附能力逐渐下降，此时值得注意的是，RBC 和 Mn-RBC 的 pH_{zpc} 值分别 6.34 和 3.14。当 pH 值小于 pH_{zpc} 时，RBC 的表面电荷为质子化正电荷，而 Mn-RBC 则由于去质子化而带负电荷 [65]。在酸性条

件下 ($\text{pH}=3$), CIP 的主要物种为阳离子, RBC 和 Mn-RBC 对 CIP 吸附是有利的, 吸附能力分别达到 1.93 和 4.72 mg/g。这一现象归因于酸性条件倾向于促进氢键的形成, 以及吸附剂表面存在轻微的负电荷。因此, 通过静电吸引和氢键作用, 提高了 CIP 吸附效率。根据上述结果, 静电作用是 CIP 吸附的主要机制之一。

3.3.3 吸附动力学分析

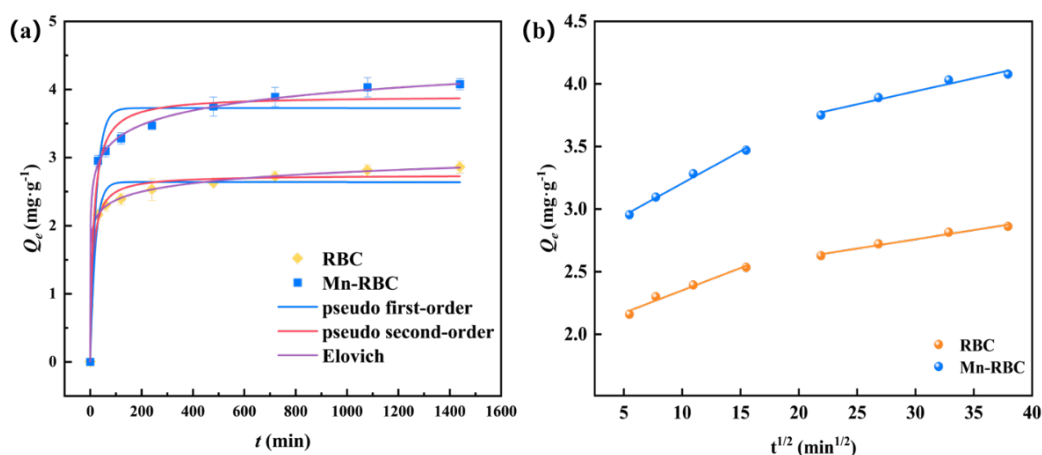


图 3-9 Mn-RBC 吸附 CIP 的动力学模型 (a) 以及颗粒内扩散模型 (b)

Fig. 3-9 Kinetic modeling of CIP adsorption by Mn-RBC (a) and intraparticle diffusion modeling (b)

为探究 CIP 在生物炭上的吸附动力学, 通过实验分别测定了两种生物炭对 CIP 的吸附容量随时间的变化, 结果如图 3-9 所示。RBC 和 Mn-RBC 对 CIP 的吸附过程可以分为 3 个阶段, 分别是快速吸附阶段、慢速吸附阶段和吸附平衡阶段。在吸附初始阶段, 吸附质的初始溶度较高, 吸附剂表面的活性位点较多, CIP 迅速抢占两种生物炭表面亲和力较高的活性官能团, 吸附速率迅速增加。随着 CIP 逐渐占据吸附位点, 吸附过程进入缓慢阶段, 直至吸附饱和平衡^[66]。

吸附剂对吸附质的吸附过程复杂, 一般包括物理吸附和化学吸附。为了进一步探究生物炭对 CIP 的吸附机制, 本实验采用伪一阶、伪二阶、Elovich 动力学模型和颗粒内扩散模型对吸附动力学数据进行拟合分析。拟合曲线图见 3-9, 拟合参数结果见表 3-3。当吸附达到饱和平衡时, CIP 在 RBC 和 Mn-RBC 的平衡吸附容量分别为 2.67 和 3.76 mg/g。与伪一阶动力学模型相比, 伪二阶和 Elovich 动力学模型更能地描述整个吸附动力学过程。这一结果表明, 吸附过程

属于化学吸附，可分为两个不同的动态吸附步骤。首先，CIP 分子在吸附剂表面形成单分子层，然后吸附剂通过共用或交换电子的方式控制 CIP 吸附。颗粒内扩散方程拟合结果如图 3-9（b）所示，图中包含两条线段均不与原点相交，表明膜扩散和颗粒内扩散不是影响整个吸附过程的唯一限制因素^[67]。

表 3-3 RBC 和 Mn-RBC 吸附 CIP 的动力学模型参数

Table 3-3 Kinetic modeling parameters for CIP adsorption by RBC and Mn-RBC

动力学模型	参数	吸附剂	
		RBC	Mn-RBC
伪一阶动力学模型	k_1 (min^{-1})	0.0484	0.0425
	q_e (mg/g)	2.6694	3.7587
	R^2	0.9613	0.9389
伪二阶动力学模型	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.0352	0.0187
	q_e (mg/g)	2.7710	3.9447
	R^2	0.9832	0.9766
Elovich 模型	α [$\text{mg}(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$]	1024.7006	129.7735
	β ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)	5.5513	3.1267
	R^2	0.9997	0.9990
颗粒内扩散模型	K_1 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	0.03582	0.05138
	C_1	1.98996	2.69043
	R^2	0.9597	0.9854
	K_2 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	0.0147	0.02077
	C_2	2.31554	3.31688
	R^2	0.9713	0.9434

3.3.4 吸附等温线分析

为进一步揭示 CIP 在 RBC 和 Mn-RBC 的吸附机理，采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型对实验结果进行了数据拟合，拟合曲线如图 3-10，拟合参数见表 3-4。

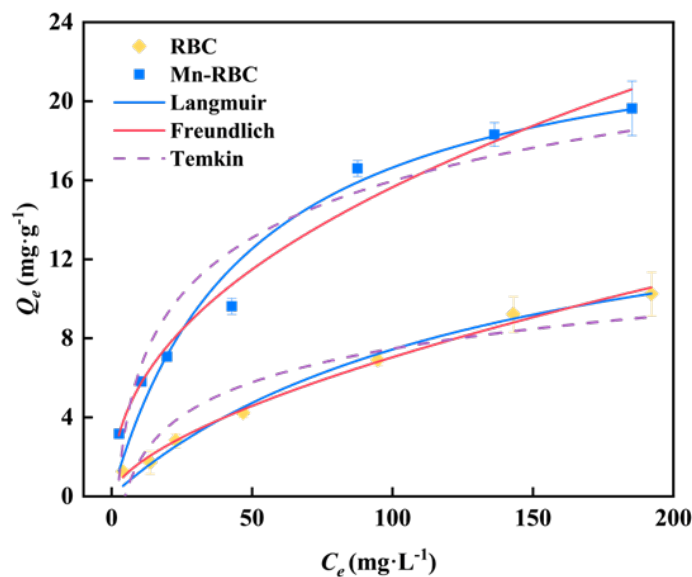


图 3-10 RBC 和 Mn-RBC 吸附 CIP 的等温线模型

Fig.3-10 Isotherm modeling of CIP adsorption by RBC and Mn-RBC

在吸附剂投加量不变的情况下，RBC 和 Mn-RBC 的平衡吸附容量随 CIP 初始浓度的增加而逐渐增加，这有助于评估它们的潜在吸附容量。表 3-4 中的拟合结果显示，Freundlich 等温模型 (R^2 : 0.9826~0.9922) 相较于 Langmuir 等温模型 (R^2 : 0.9552~0.9871)，其拟合结果表明 RBC 和 Mn-RBC 对溶液中 CIP 的吸附行为更适合用 Freundlich 等温模型描述。这表明 CIP 的吸附过程是发生在非均质表面上的吸附，吸附以多分子层吸附为主，当 CIP 分子被吸附到生物炭表面后，通过颗粒内扩散进一步迁移至孔隙内部。此外，Freundlich 常数 n 是一个重要参数，可以用来预测体系中吸附行为是否易于进行。当 $0 < 1/n < 1$ 时，吸附是易于发生的，当 $1/n > 1$ 时，吸附是难以发生的^[68]。从拟合参数可以看出，RBC 的 $1/n$ 为 0.6417，Mn-RBC 的 $1/n$ 为 0.4240，均处于 0~1 之间，说明吸附是易于发生的。且 Mn-RBC 的 $1/n$ 值比 RBC 更小，说明改性后是成功的，可以作为一个吸附去除水中抗生素的理想吸附材料。通过 Langmuir 等温模型，我们可以得知两种生物炭对 CIP 的最大吸附容量，相比改性前有很大提升，RBC 和 Mn-RBC 的最大吸附容量分别是 18.88 和 24.77 mg/g，吸附容量提升了 1.31 倍。从等温吸附拟合的结果可以得知，两种生物炭对 CIP 的吸附具有一定的差异性，说明吸附机制可能包括孔隙填充、氢键作用、静电作用和 π - π 相互作用等。由

于吸附剂的材料性质差异，各类吸附机制参与 CIP 的吸附过程也存在一定的差异，从而造成吸附效果的差异。根据 Temkin 模型的拟合结果，发现吸附剂和吸附剂之间存在微弱的线性关系，这表明发生了化学吸附，但它不是吸附 CIP 的唯一主导机制。因此，RBC 和 Mn-RBC 对 CIP 的吸附同时受物理吸附和化学吸附的控制。

表 3-4 RBC 和 Mn-RBC 吸附 CIP 的等温线模型拟合参数

Fig.3-4 Isotherm model fitting parameters for RBC and Mn-RBC adsorbed CIPs

吸附等温线类型	参数	吸附剂	
		RBC	Mn-RBC
Langmuir 模型	k_L (L/mg)	0.0064	0.0204
	q_m (mg/g)	18.8751	24.7725
	R_L	0.9690-0.4386	0.9074-0.1969
	R^2	0.9871	0.9552
Freundlich 模型	k_F (L/mg)	0.3716	2.2709
	$1/n$	0.6417	0.4240
	R^2	0.9922	0.9826
Temkin 模型	A	2.5035	4.1572
	K (L/g)	0.1981	0.4637
	R^2	0.8345	0.8980

3.3.5 吸附热力学分析

为进一步探讨温度对吸附过程的影响，实验测定了 RBC 和 Mn-RBC 对 CIP 在 298K、308K 和 318K 三种温度下的等温吸附数据，并对其进行了等温拟合，拟合曲线见图 3-11 所示，拟合结果见表 3-5。

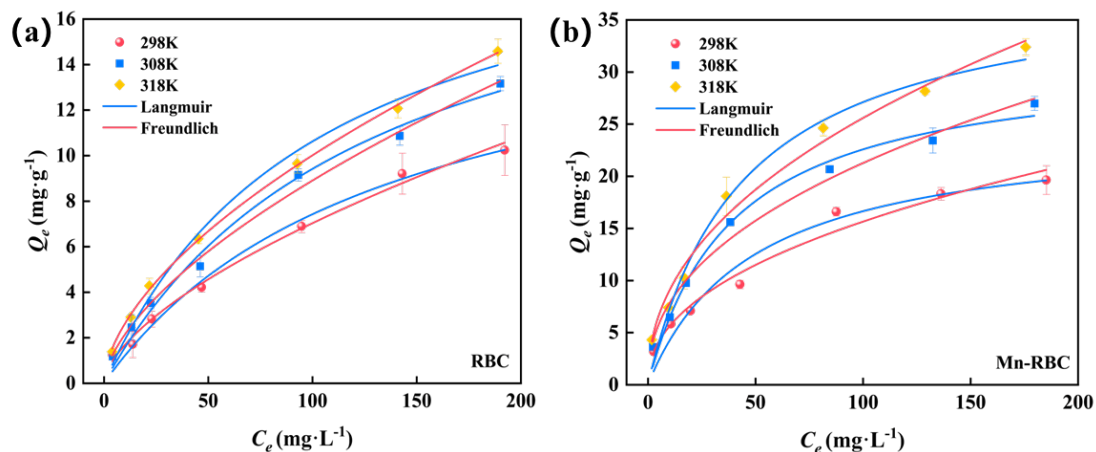


图 3-11 不同温度下 RBC 和 Mn-RBC 对 CIP 的吸附等温线模型

Fig.3-11 Isothermal modeling of CIP adsorption by RBC and Mn-RBC at different temperatures

从图中可以看出，温度的变化会引起吸附容量的变化，但吸附性质却没有随温度的变化而发生变化，三种温度下两种生物炭对 CIP 的吸附性质仍符合 Freundlich 等温模型，表明不同温度下 RBC 和 Mn-RBC 对 CIP 的吸附依然是非均质表面的多分子层吸附。从吸附容量可以看出，随着温度的升高，吸附容量也随之增加，RBC 对 CIP 的吸附容量从 18.88 上升到 21.66 mg/g，Mn-RBC 对 CIP 的吸附容量从 24.77 上升到 38.98 mg/g。

表 3-5 RBC 和 Mn-RBC 的热力学参数

Table 3-5 Thermodynamic parameters of RBC and Mn-RBC

吸附剂	温度 (K)	ΔG (KJ·mol ⁻¹)	ΔH (KJ·mol ⁻¹)	ΔS (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
RBC	298	-18.9768	3.0988	74.5055
	308	-20.1202		
	318	-20.4493		
Mn-RBC	298	-21.8489	6.1915	94.4697
	308	-23.1434		
	318	-23.7228		

为进一步探究温度对两种生物炭吸附 CIP 的影响，对等温吸附数据进行热力学拟合结算，分析吸附过程中体系的能量分布和判断吸附是否可以自发进行。如表所示，吉布斯自由能 ΔG 均为负值， ΔG 绝对值大小为 318 K > 308 K > 298 K 说明随着温度的增加，吸附所需的能量减少，且 RBC 和 Mn-RBC 对 CIP 的吸

附是一个自发进行的过程。Mn-RBC 的 ΔG 绝对值均大于 RBC，说明高锰酸钾改性后生物炭吸附能力优于原炭 RBC。标准焓变 ΔH 均大于零，这表明吸附过程是一个典型的吸热反应，温度的升高有利于吸附反应的进行。所有 ΔH 的绝对值都在 2 至 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间，表明范德华力和氢键推动了吸附过程^[69]。两种生物炭去除 CIP 的 ΔS 值为正值，表明在吸附过程中随机性和亲和性增加。另外由表中结果可看出，所有吸附过程中 ΔH 和 ΔS 均为正，这说明吸附过程同时伴随着熵驱动和焓驱动，吸附反应是以物理吸附为主，化学吸附共存的综合吸附过程。

3.3.6 共存离子对 Mn-RBC 吸附环丙沙星的影响

天然水体具有丰富的背景电解质，许多研究报道抗生素可以与多种离子共存。为了研究不同阳离子对 CIP 吸附的影响，在 CIP 溶液中加入 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Cd^{2+} 四种典型阳离子进行研究。

图 3-12 描述了不同的阳离子浓度对 RBC 和 Mn-RBC 吸附 CIP 的影响。随着 Na^+ 和 K^+ 浓度的增加，RBC 和 Mn-RBC 的 CIP 吸附能力明显增强。这是由于它们与吸附剂的疏水相互作用增强，有利于吸附 CIP。 Ca^{2+} 的存在严重抑制了吸附剂对 CIP 的吸附，而且随着 Ca^{2+} 浓度的增加，抑制作用越来越强。RBC 对 CIP 的去除率随着 Ca^{2+} 浓度从 0.01 mol L^{-1} 上升到 0.10 mol L^{-1} ，分别下降到 8.67%、1.25% 和 0.11%，而 Mn-RBC 对 CIP 的去除率随着 Ca^{2+} 从 0.01 mol L^{-1} 上升到 0.10 mol L^{-1} 分别下降了 33.40%、34.55% 和 19.65%。这是由于 CIP 与生物炭表面有限的活性位点之间通过静电作用发生了竞争性吸附。低浓度的 Cd^{2+} 会抑制 RBC 吸附 CIP，而高浓度则会对吸附 CIP 起促进作用。Mn-RBC 则相反，表现出低浓度促进，高浓度抑制的情况。实验结果表明，二价阳离子对吸附 CIP 的影响强于一价阳离子，这是因为二价阳离子的离子半径更大，所带电荷更高，从而优先于 CIP 竞争吸附位点。一价阳离子（ Na^+ 和 K^+ ）对整个吸附过程具有轻微的促进作用，而二价阳离子（ Ca^{2+} 、 Cd^{2+} ）则表现出明显的抑制作用。

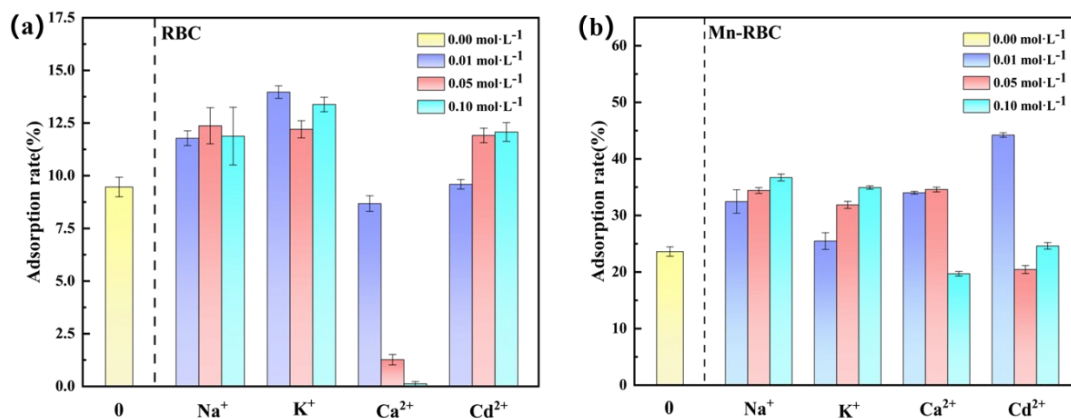


图 3-12 不同浓度共存离子下 RBC 和 Mn-RBC 对吸附 CIP 的影响

Fig.3-12 Effect of RBC and Mn-RBC on adsorbed CIP at different concentrations of coexisting ions

3.4 环丙沙星吸附机制探讨

通过动力学、等温线、热力学和环境因素实验研究了 CIP 在 RBC 和 Mn-RBC 上的吸附行为。伪二阶动力学模型较好的描述动力学数据,表明 CIP 在 RBC 和 Mn-RBC 上参与了化学吸附。较高的初始吸附速率表明, π - π 共轭作用参与克服了吸附质溶液(CIP)与 RBC 和 Mn-RBC 之间的传质阻力。CIP 的吸附过程同时受到液膜扩散和颗粒内扩散的控制。Freundlich 等温模型和热力学分析表明,吸附过程是一种非均相的多层物理化学吸附。热力学参数还表明,CIP 在 RBC 和 Mn-RBC 上的吸附行为是一个自发的、吸热的、随机性增加的过程。BET 结果可以表明 Mn-RBC 具有优异的比表面积和孔隙体积。优越的比表面积可以为 CIP 分子提供更多的吸附位点。此外,细小的孔径和较大的孔体积可以减小空间位阻效应,从而促进吸附过程。因此,孔隙填充效应是 Mn-RBC 对 CIP 的物理吸附起着重要作用。XRD 和元素分析表明,Mn-RBC 高度碳化导致石墨结构的出现,使其充当 π 电子供体。CIP 分子结构含有一个具有高吸电子能力的氟基团,使其可作为 π 电子受体,从而促进 Mn-RBC 和 CIP 之间形成 π - π 共轭作用。酸性条件下 ($\text{pH} < 3$),Mn-RBC 表面带负电荷,而 CIP 分子主要物种为阳离子。因此 Mn-RBC 和 CIP 分子之间会产生静电相互作用。FTIR 和 XPS 分析表明 Mn-RBC 表面含氧官能团 ($-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$) 可与 CIP 分子中的含氟、

含氮和含氧基团之间可以形成氢键，从而增强去除 CIP 能力。综上所述，CIP 在 Mn-RBC 上的吸附机理包括孔隙填充， π - π 共轭作用，静电相互作用和氢键相互作用。

3.5 小结

本章通过简单浸渍热解的方式制备了吸附剂 Mn-RBC，并采用 SEM、BET、EA、XRD、FTIR 和 XPS 等表征手段对吸附剂进行表征。通过动力学、等温线、热力学和环境因素，研究了 Mn-RBC 对 CIP 吸附性能影响研究，探究了 Mn-RBC 对 CIP 的吸附机理。主要结论如下：

(1) 通过多种表征手段分析表明，SEM-EDS 证明锰氧化物被成功的负载在生物炭表面，元素分析和 XRD 结果显示，改性后的生物炭具有高度石墨化结构和芳香性；BET、FTIR 和 XPS 结果显示，Mn-RBC 表面粗糙且具有优异的比表面积和丰富的官能团，可以为吸附 CIP 提供大量的吸附位点。

(2) 对 CIP 的吸附过程进行动力学数据分析得出，伪二阶动力学模型可以很好拟合 CIP 的吸附过程，说明 CIP 的吸附行为是化学吸附，吸附速率同时受液膜扩散和颗粒内扩散控制。

(3) 通过等温线和热力学对 CIP 的吸附过程分析得出，Freundlich 等温模型能更好地描述 CIP 的吸附行为，拟合相关系数大于 0.98。因此 Mn-RBC 对 CIP 的吸附是非均质表面多分子层的吸附，根据 Langmuir 模型拟合数据得知 Mn-RBC 对 CIP 的最大吸附容量为 18.88 mg/g。

(4) 在不同 pH 值条件下测定了 Mn-RBC 对 CIP 的吸附容量，发现 pH 值的改变对吸附性能的影响比较显著，在 pH=3 的情况下对 CIP 有较好的吸附能力。在不同阳离子浓度干扰下，二价阳离子对 Mn-RBC 的抑制吸附 CIP 影响大于一价阳离子。

(5) Mn-RBC 对 CIP 的吸附机理主要包括静电相互作用，氢键作用， π - π 共轭作用和孔隙填充。

第 4 章 Mn/Na-RBC 复合改性生物炭对水体中抗生素的吸附研究

4.1 引言

由于工业化的快速发展，水体和含有机污染物的废水等含水环境的污染有所增加，对人类、动物和植物造成了惊人的健康风险。因此，从生物、环境和经济的角度来看，有效地从水中去除污染物是最关键的问题之一。生物炭作为一种富含碳的副产品被认为是一种有前途的技术和环境友好型改良剂，因为它在不同的农业环境中具有益处，特别是在去除水溶液和水中的污染物方面。然而，受原料类型和热解条件的影响，生物炭在水处理中的应用受到一定的限制。因此，为了克服原始生物炭的局限性，人们进行一系列研究以改进生物炭提高其对水中污染物的去除能力。锰氧化物（ MnO_x ）改性生物炭在去除水中污染物的研究受到了广泛关注。虽然 MnO_x 本身具有活性羟基，可以有效地去除水中污染物，但 MnO_x 对生物炭的浸渍会影响其表面积和孔隙结构。因此，加入额外的活化剂对优化生物炭的孔隙结构至关重要。碱改性可以溶解孔隙内的残余熔体，从而大幅增加生物炭的比表面积和孔隙率，因此它可能是改善生物炭孔隙结构的理想活化剂。在这项研究中，我们利用 KMnO_4 对稻草秸秆生物炭进行浸渍，通过创造更多的吸附位点来提高生物炭的吸附能力。随后，我们利用 NaOH 改性来增加生物炭的表面积，并生成额外的微孔结构。

本研究的目的是（1）检验双重（ $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$ ）化学活化处理对生物炭特性的影响；（2）通过一系列实验，包括等温线、动力学、热力学和环境因素实验，研究 CIP 和 TC 在 Mn/Na-RBC 上的吸附行为；（3）通过模型和表征分析，揭示 CIP 和 TC 在 Mn/Na-RBC 上的可能吸附机制。

4.2 Mn/Na-RBC 表征分析

4.2.1 EA 分析

表 4-1 列出了生物炭的元素组成。与原始 RBC 相比，Mn/Na-RBC 的 C、H

和 O 含量均有所下降,这可能是由于 KMnO_4 的强氧化作用以及 RBC、 KMnO_4 和 NaOH 之间的化学反应所致^[53]。电负性的变化可能会增强或阻碍吸附剂与吸附质之间的静电相互作用。O/C、H/C 和 (N+O)/C 原子比可分别作为生物炭亲水性、芳香性和极性的指标^[54]。由于脱甲基反应导致 $-\text{CH}_3$ 损失, H/C 比值降低^[70]。在 Mn/Na-RBC 中观察到的 H/C 比率最低,表明生物炭的碳化程度较高,芳香度增加。改性后, O/C 比和 (N+O)/C 比增加,表明亲水性和极性增强。此外, O/C 比的增加表明含氧官能团增加,从而使 Mn/Na-RBC 带负电荷。出色的芳香性和极性促进了吸附剂对污染物的吸附。

表 4-1 Mn/Na-RBC 的元素含量

Table 4-1 Elemental content of Mn/Na-RBC

生物炭	元素 (%)				H/C	O/C	(N+O) /C
	C	H	O	N			
RBC	42.9	1.77	6.44	1.43	0.0418	0.1519	0.1857
Mn/Na-RBC	27.38	0.48	5.46	0.77	0.0175	0.1994	0.2275

4.2.2 形貌分析 (SEM-EDS)

通过扫描电镜-电子显微镜测定了吸附材料的形态特征和主要元素的分布。图像如图 4-1 所示。Mn/Na-RBC 的表面形态呈现不规则形状且平滑,具有层次化的多孔结构,层状结构中分布一定的颗粒状物体,这可能是锰氧化物颗粒 (MnO_x)。通过 EDS 观察到 Mn/Na-RBC 表面 C、O、Na 和 Mn 分布均匀。上述结果表明,复合改性方式使其具有更大的比表面积和更多的活性位点,从而提高了其对 CIP 和 TC 吸附能力。

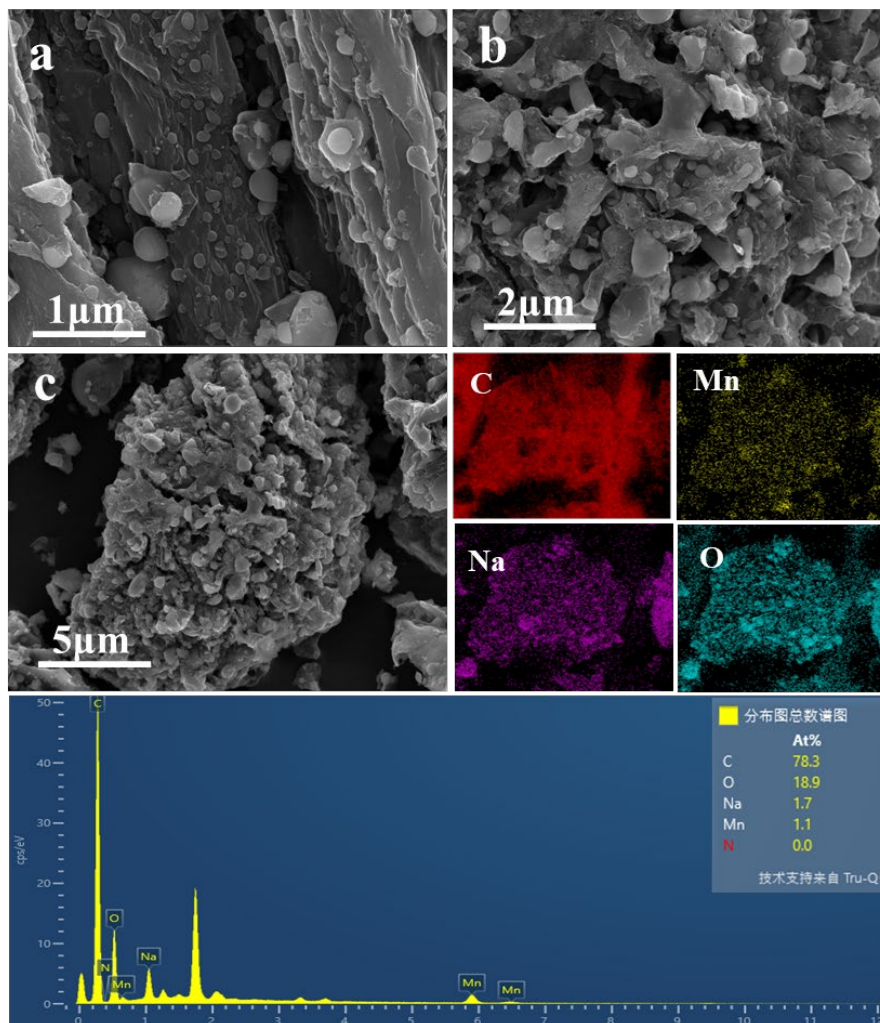


图 4-1 Mn/Na-RBC 的 SEM-EDS 图

Fig.4-1 SEM-EDS images of Mn/Na-RBC

4.2.3 BET 分析

N_2 吸附-解吸等温线和孔径分布是判断吸附剂吸附性能的重要参数。 $Mn/Na-RBC$ 的 N_2 吸附-解吸等温线都呈现出 I 型和 IV 型等温线的组合。在 P/P_0 值极低时, N_2 的吸附量明显增加, 这反映出存在发达的微孔结构。此外, 毛细管冷凝发生在 $P/P_0=0.5-0.8$ 时, 并形成滞后环, 这表明存在介孔结构^[71]。表 4-2 列出了 $Mn/Na-RBC$ 比表面积和孔体积参数。与 RBC 的表面积 ($14.85 \text{ m}^2/\text{g}$) 相比, $KMnO_4$ 和 $NaOH$ 改性后, $Mn/Na-RBC$ 的比表面积可以达到 $154.14 \text{ m}^2/\text{g}$ 。锰氧化物的存在和碱溶液的漂洗有利于提高生物炭的比表面积^[72]。孔径从 11 (RBC) 减小到 $\sim 2 \text{ nm}$ ($Mn/Na-RBC$), 表明强氧化导致了有机物的损失^[73]。值

得注意的是, Mn/Na-RBC 生物炭呈现出高度微孔结构。Mn/Na-RBC 的孔径均大于 CIP (长×宽×高: 1.35×0.30×0.74 nm) 和 TC (长×宽×高: 1.41×0.46×0.82 nm), 这表明孔径阻力的影响可以忽略不计^[74]。Mn/Na-RBC 优越的比表面积和孔体积为离子交换和扩散提供了通道。

表 4-2 Mn/Na-RBC 的孔隙结构参数

Table 4-2 Pore structure parameters of Mn/Na-RBC

生物炭	比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径 (nm)
RBC	14.85	0.0403	11.55
Mn/Na-RBC	154.12	0.0436	2.20

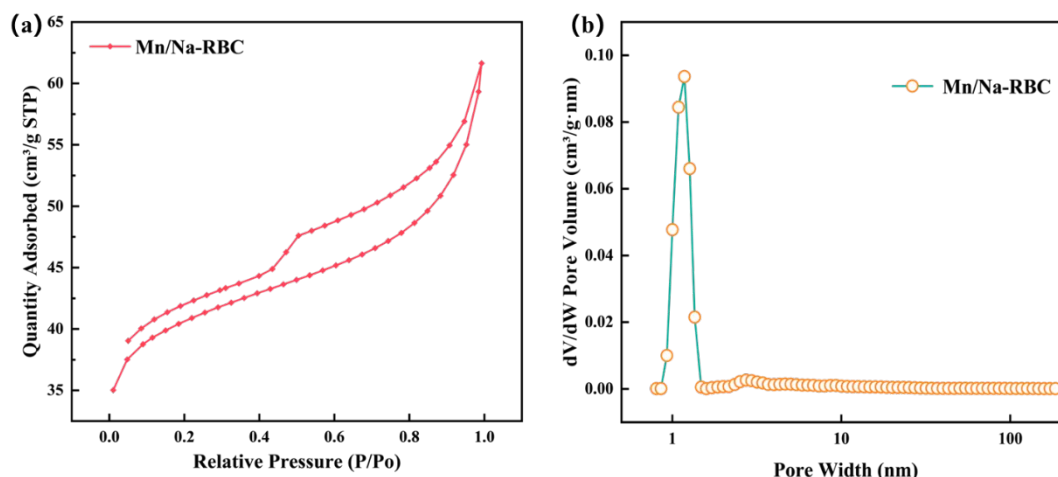


图 4-2 Mn/Na-RBC 的 N_2 吸附-脱附曲线

Fig4-2 N_2 adsorption-desorption curves of Mn/Na-RBC

4.2.4 XRD 分析

通过 XRD 分析了 Mn/Na-RBC 的结晶度 (图 4-3)。X 射线衍射图显示, 在约 26° 处同样具有尖锐的衍射峰, 这与无定形碳相对应。稻草中含有大量的钾 (K), 热解后会产生氯化钾 ($2\theta=39.4^\circ$)^[59]。复合改性后, Mn/Na-RBC 的 XRD 图谱中出现了 24.7° 、 34.4° 、 35.1° 、 59.1° 和 31.2° 的新峰, 表明形成了 MnO_2 、 MnO 和 K_2CO_3 ^[60]。 20° 左右的特征峰与石墨结构的形成相对应^[75]。可以作为 π 电子供体的石墨结构能够与作为 π 电子受体的 CIP 和 TC 形成 π - π 共轭

作用促进其对 CIP 和 TC 吸附去除能力。

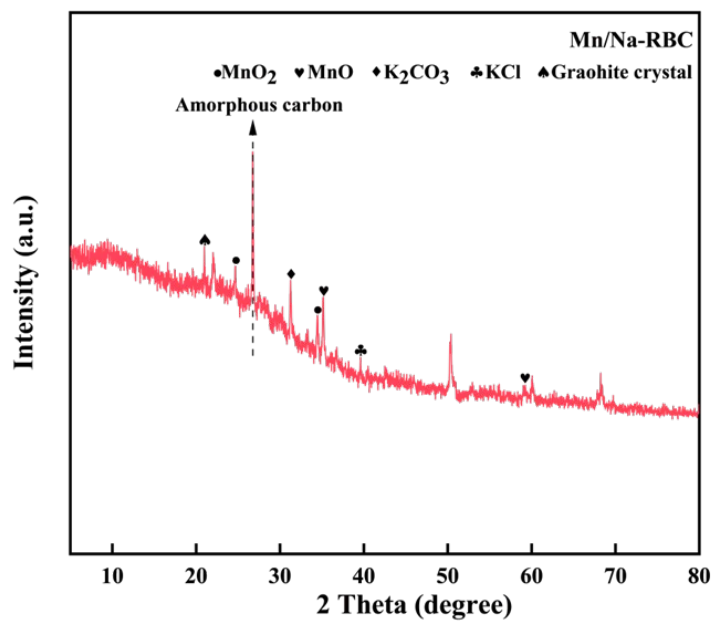


图 4-3 Mn/Na-RBC 的 XRD 谱图

Fig.4-3 XRD spectra of Mn/Na-RBC

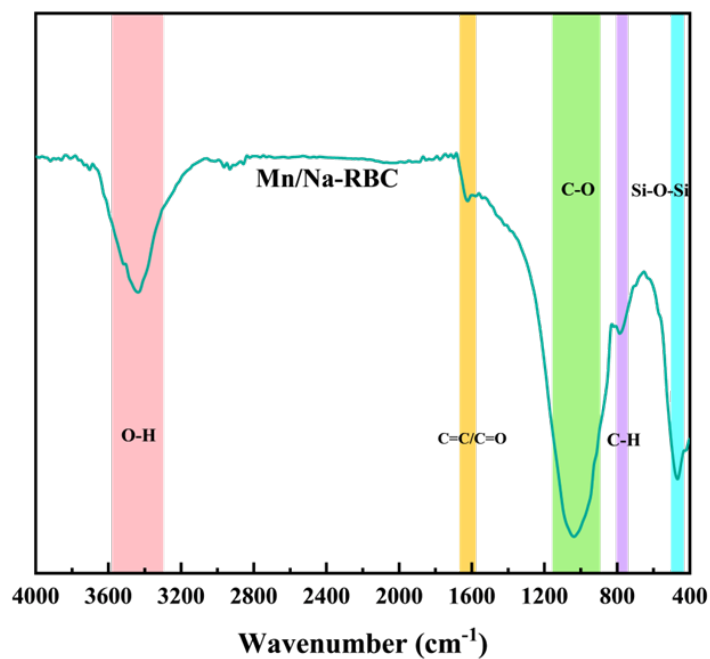


图 4-4 Mn/Na-RBC 的 FTIR 谱图

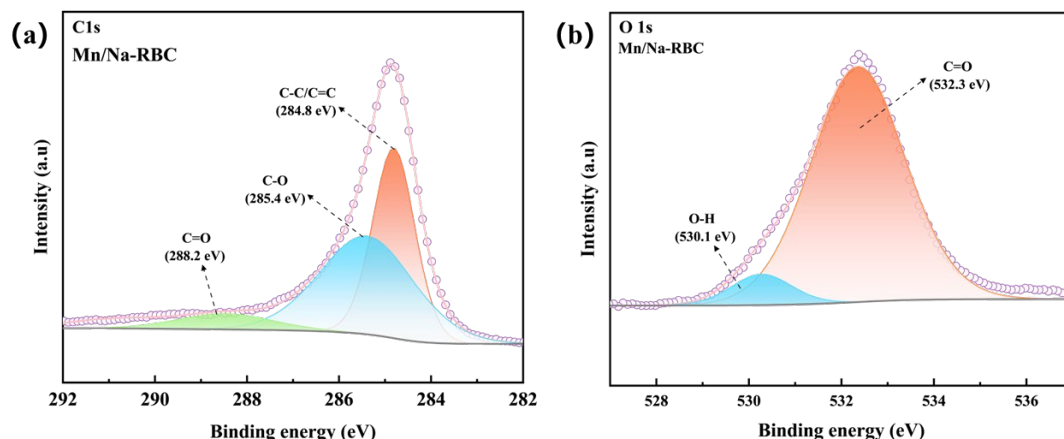
Fig.4-4 FTIR spectra of Mn/Na-RBC

4.2.5 FTIR 分析

为了检测复合材料表面的官能团, 采用了 FTIR 分析 (图 4-4)。研究发现, 复合改性生物炭的各种吸附峰分别包括 C-O 的振动 ($1035\sim1101\text{ cm}^{-1}$)、C=C/C=O 的振动 ($1620\sim1624\text{ cm}^{-1}$) 和 Si-O-Si 的对称伸缩振动 ($462\sim465\text{ cm}^{-1}$)。 3435 cm^{-1} 处的宽峰代表羟基 (-OH) 的伸缩振动^[56]。在 $789\sim801\text{ cm}^{-1}$ 处观察到的峰归因于苯环内 C-H 键的挠曲振动^[58]。由于 KMnO_4 和 NaOH 的改性作用, 醇的 C-O 伸展振动发生了变化。这种改性使 Mn/Na-RBC 中的 -OH 和 C-O 基团与 CIP 和 TC 中的含 F、N 和 O 基团之间建立了氢键相互作用, 从而提高了 CIP 及 TC 的吸附能力^[75]。

4.2.6 XPS 分析

通过 XPS 分析, 对改性前后吸附剂表面的元素组成以及官能团的数量和分布进行了分析 (图 4-5)。在对 C1s 峰进行解卷积后, 产生了四种化学态, 并分别赋值为 O-C=O (289.5 eV)、C=O (288.2 eV)、C-O (286.5 eV) 和 C-C/C=C (284.8 eV)^[62]。在 Mn/Na-RBC 中观察到典型的 $\text{Mn2p}_{1/2}$ 峰和 $\text{Mn2p}_{3/2}$ 双重峰。 $\text{Mn2p}_{3/2}$ 峰由三个峰组成: 锰 (II) (641.9 eV)、锰 (III) (644.6 eV) 和锰 (IV) (647.8 eV)。锰 (III、IV) 的氧化态会诱发氧空位等晶格缺陷, 导致羟基氧的存在增加。XPS 分析还显示, Mn/Na-RBC 含有丰富的含氧官能团和活性位点, 这些官能团和活性位点有可能通过各种机制 (包括 H 键和 π - π 共轭) 增强其 CIP 和 TC 吸附能力。



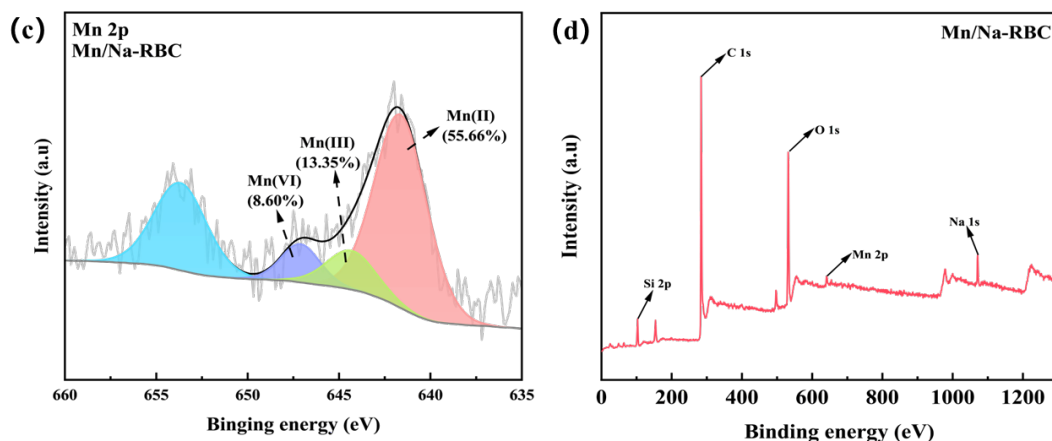


图 4-5 Mn/Na-RBC 的 XPS 谱图

Fig.4-5 XPS spectra of Mn/Na-RBC

4.3 Mn/Na-RBC 对水中抗生素的吸附性能研究

4.3.1 溶液 pH 值对 Mn/Na-RBC 吸附水中抗生素的影响

溶液 pH 决定了吸附剂的表面电荷和吸附剂的种类，从而引起了吸附剂和吸附剂之间的静电相互作用（吸引或排斥）。由于 TC 和 CIP 是两性分子，因此不同 pH 值下其物种存在形态不同。图 4-6 显示了不同 pH 值下 CIP 和 TC 的电离情况，TC 的主要离子种类为：pH<3.3 时的 TC^+ 、3.3<pH<7.7 时的 TC^+ 、7.7<pH<9.7 时的 TC^- 和 pH>9.7 时的 TC^{2-} [26]；CIP 在 pH<6.2 时为 CIP^+ 、在 6.2<pH<8.8 时为 CIP^+ 和 pH>8.8 时为 CIP^- [64]。

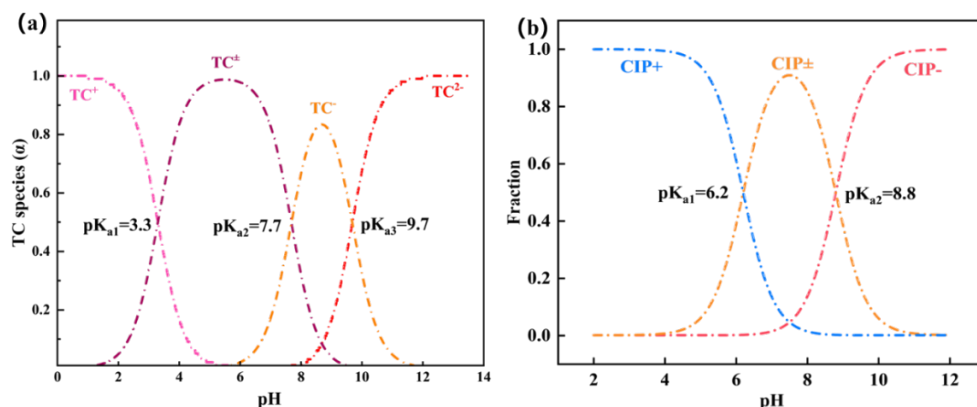


图 4-6 CIP 和 TC 在不同 pH 值下解离图

Fig.4-6 CIP and TC dissociation plots at different pH values

图 4-7 显示了溶液初始 pH 值对生物炭去除 CIP 和 TC 的影响。随着 pH 值从 3.0 升高到 10.0, CIP 吸附容量在 pH=3.0 时取得最大值, 吸附容量为 5.58 mg/g, pH=7 时, Mn/Na-RBC 对 TC 的吸附容量达到峰值 12.47 mg/g。复合改性生物炭对 CIP 的吸附量随着 pH 值增加呈现下降趋势。Mn/Na-RBC 对 TC 的吸附性能优于 CIP, 造成这种变化规律主要原因是不同 pH 值下的生物炭表面具有不同的正负性。通过 pH 漂移法测得 Mn/Na-RBC 的零点电荷 (pH_{zpc}) 为 3.04。当 pH 小于 pH_{zpc} 时, Mn/Na-RBC 表面由于去质子化而带负电荷, 反之则为正电荷。酸性条件下, Mn/Na-RBC 对 CIP 的吸附是有利的, 而对 TC 则呈现出明显的抑制作用。这一现象归因于酸性条件下易促进与 CIP 之间氢键的形成, 以及吸附剂表面存在轻微的负电荷。与 CIP 类似, pH=5 时, 吸附剂表面具有的正电荷, 溶液中的 TC 的主要形态为 TC^+ , 与 Mn/Na-RBC 在反应界面存在静电排斥, 但此时吸附剂对 TC 的吸附容量仍能保持 12.38 mg/g, 这表明除静电作用以外, 还存在其他相互作用机制主导吸附过程, 如 π - π 相互作用等机制。当溶液 pH 增加到 6~8 时, TC 的主要形态逐渐变为 TC^- , 静电相互作用增强, π - π 共轭相互作用减弱, 吸附容量增加, 表明静电引力对 TC 吸附具有一定的贡献。

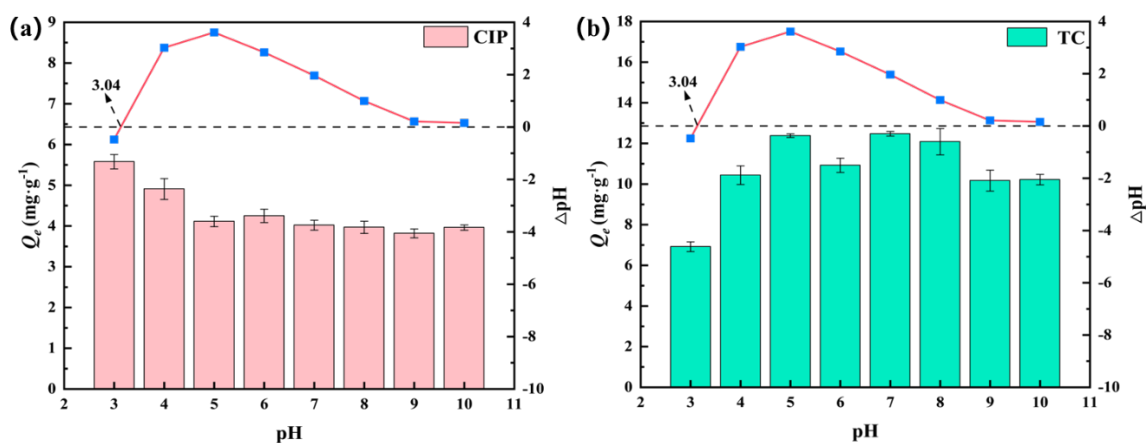


图 4-7 溶液 pH 值对 Mn/Na-RBC 吸附水中抗生素的影响

Fig.4-7 Effect of solution pH on the adsorption of antibiotics in water by Mn/Na-RBC

4.3.2 反应时间和初始浓度对 Mn/Na-RBC 去除抗生素的影响

吸附动力学描述了抗生素在固液界面上的扩散过程与接触时间之间的关系, 可用于研究帮助探索反应途径和吸附机理^[76]。本研究使用伪一阶、伪二阶和

Elovich 动力学模型对水中抗生素在生物炭上的吸附动力学进行了建模和分析。相应的参数见图 4-8 和表 4-3。伪一阶模型表明，吸附过程主要受颗粒内部传质阻力的影响。相比之下，伪二阶模型认为吸附速率受化学反应或吸附剂表面吸附位点空位平方的影响^[77]。同样，Elovich 模型也假设吸附剂表面活性位点是一个以化学吸附为主的非均质扩散过程^[78]。随着接触时间的增加，CIP 和 TC 的吸附过程呈现出初期快速增加，然后逐渐稳定的特点。在吸附的初始阶段，由于吸附剂的初始浓度较高、未被占据的活性位点较多以及官能团的存在，吸附速率迅速增加。随后，随着 CIP 和 TC 逐渐占据吸附位点，吸附进入缓慢阶段，直至达到饱和平衡。与伪一阶模型 (R^2 : 0.9034~0.9383) 相比，伪二阶模型 (R^2 : 0.9485~0.9832) 和 Elovich 模型 (R^2 : 0.9824~0.9982) 更能准确地描述吸附动力学。这一观察结果表明，吸附过程属于化学吸附，可分为两个不同的动态步骤。首先，CIP 和 TC 分子在吸附剂表面形成单分子层，然后吸附剂通过共用或交换电子的方式控制吸附过程。

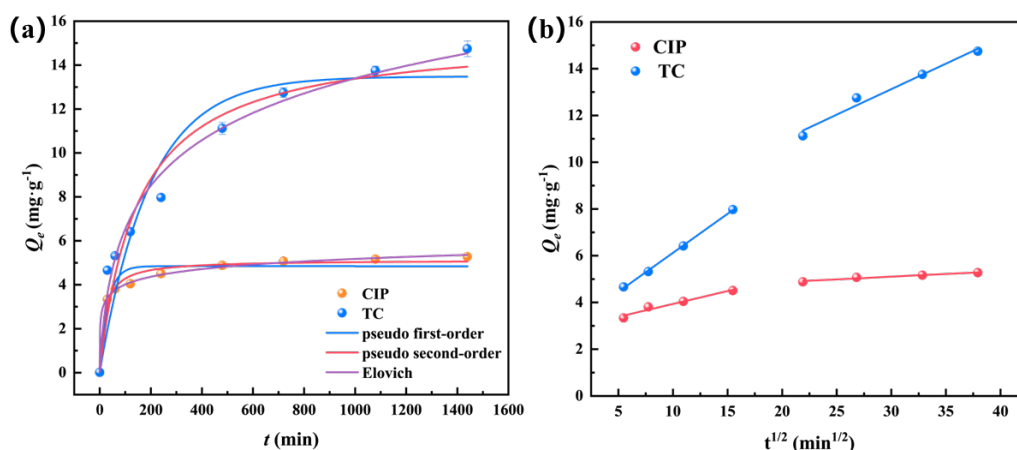


图 4-8 Mn/Na-RBC 的吸附动力学 (a) 以及颗粒内扩散 (b)

Fig.4-8 Adsorption kinetics of Mn/Na-RBC (a) and intraparticle diffusion (b)

从固液界面到吸附剂颗粒内部的扩散机制在决定 CIP 和 TC 吸附总速率方面起着至关重要的作用。因此，我们采用了颗粒内扩散模型来深入研究扩散机制，并确定吸附过程中的限速步骤。一般来说，污染物在吸附剂上的扩散过程如下。(1) 最初，由于初始浓度较高，吸附剂通过液膜扩散作用从溶液中迁移到吸附剂外表面（第一阶段）。(2) 随后，剩余的吸附剂继续通过颗粒扩散从吸附剂表面渗透到内部空隙，直至达到平衡（第二阶段）。总吸附率由液膜扩散和

颗粒内扩散共同控制。此外，颗粒内扩散模型的拟合图（图 4-8（b））包含两条线段，均与原点不相交。这一发现表明，膜扩散和颗粒内扩散都不是影响整个吸附过程的唯一限制因素。此外，C 值表示边界层厚度的大小，C 值越大，边界层效应越大。与 RBC 相比，Mn-RBC 和 Mn/Na-RBC 的 C_1 值更高，这表明它们对膜扩散的贡献更大。这可能是因为它们的比表面积更大。

表 4-3 Mn/Na-RBC 吸附动力学拟合参数

Table 4-3 Fitting parameters for Mn/Na-RBC adsorption kinetics

动力学模型	参数	抗生素	
		CIP	TC
伪一阶动力学模型	k_1 (min^{-1})	0.0305	0.0051
	q_e (mg/g)	4.8644	13.4755
	R^2	0.9613	0.9034
伪二阶动力学模型	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.0095	4.3632
	q_e (mg/g)	5.1494	15.3657
	R^2	0.9864	0.9485
Elovich 模型	α [$\text{mg}(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$]	13.7780	0.2180
	β ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)	1.9390	0.3175
	R^2	0.9982	0.9824
颗粒内扩散模型	K_1 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	0.11027	0.3335
	C_1	2.82068	2.7773
	R^2	0.9474	0.9985
	K_2 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	0.02324	0.2182
	C_2	4.39455	6.5696
	R^2	0.9471	0.9646

为了进一步揭示 Mn/Na-RBC 对 CIP 和 TC 的吸附机理，采用了 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 等温线模型对数据进行拟合。在吸附剂用量不变的情况下，Mn/Na-RBC 的平衡吸附容量随水溶液中抗生素初始浓度的增加而逐渐增加，这有助于评估它们的潜在吸附容量。Langmuir 等温线模型基于均匀的单分子层化学吸附，而 Freundlich 吸附模型描述的是非均匀表面上的多分子层吸附。Temkin 模型考虑了吸附剂和吸附剂之间的相互作用，忽略了溶液相中吸附剂的

极高和极低浓度值。CIP 和 TC 在生物炭上的吸附等温线和参数见图 4-9 和表 4-4。

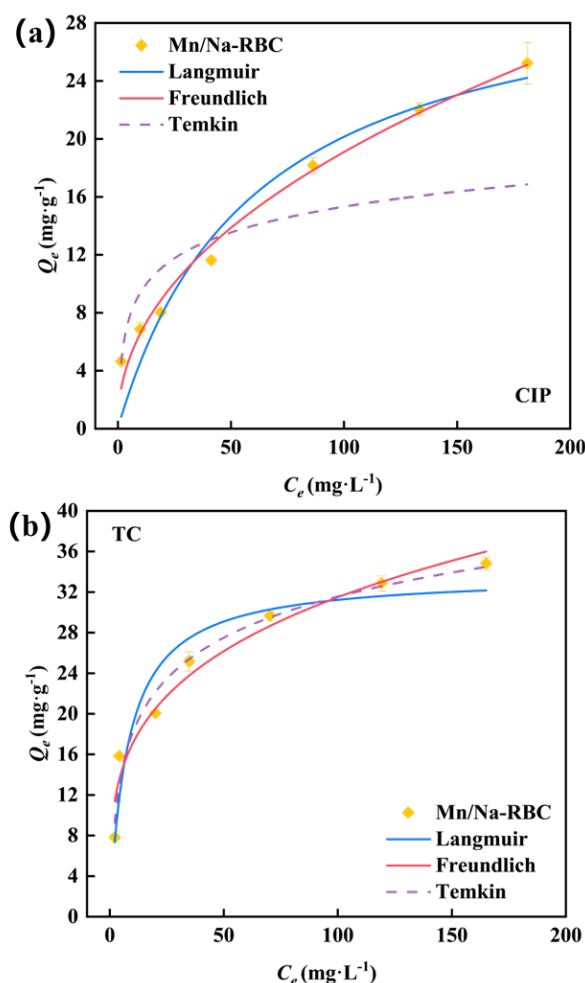


图 4-9 Mn/Na-RBC 吸附等温线

Fig.4-9 Mn/Na-RBC adsorption isotherms

Mn/Na-RBC 对 CIP 和 TC 的最大吸附容量分别为 32.25 和 33.69 mg/g。此外, Freundlich 模型 ($R^2=0.9525\sim0.9826$) 比 Langmuir 模型 ($R^2=0.8977\sim0.9253$) 更适合 CIP 和 TC 吸附过程, 表明吸附剂表面的活性位点分布不均匀, 吸附以多层吸附为主。对于 Freundlich 模型, $1/n$ 的值决定了吸附是否有利。所有 $1/n$ 均小于 1, 说明吸附过程有利于进行。根据 Temkin 模型的拟合结果, 发现吸附剂和吸附剂之间存在微弱的线性关系, 这表明发生了化学吸附, 但它不是吸附 CIP 和 TC 的唯一主导机制。因此, Mn/Na-RBC 对 CIP 和 TC 的吸附同时受物理吸附和化学吸附的控制。

表 4-4 Mn/Na-RBC 吸附等温线拟合参数

Table 4-4 Mn/Na-RBC adsorption isotherm fitting parameters

吸附等温线类型	参数	抗生素	
		CIP	TC
Langmuir 模型	k_L (L/mg)	0.0166	0.1260
	q_m (mg/g)	32.2535	33.6908
	R_L	0.9234-0.2315	0.4424-0.0382
	R^2	0.9253	0.8977
Freundlich 模型	k_F (L/mg)	2.2395	9.1952
	$1/n$	0.4688	0.2672
	R^2	0.9729	0.9525
	A	4.3793	5.8517
Temkin 模型	K (L/g)	0.7627	2.1920
	R^2	0.8078	0.9691

4.3.3 反应温度对 Mn/Na-RBC 去除抗生素的影响

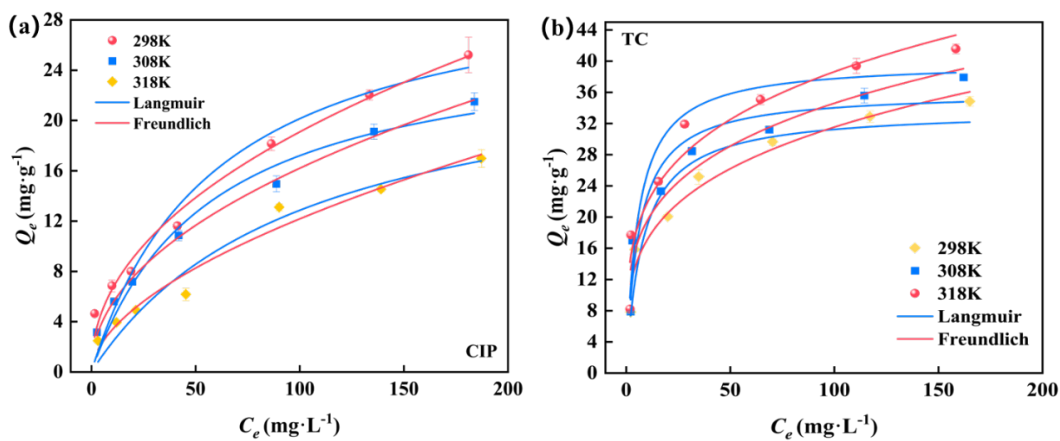


图 4-10 不同温度下 Mn/Na-RBC 对 CIP 和 TC 的吸附等温线热

Fig. 4-10 Isothermal heat of adsorption of Mn/Na-RBC on CIP and TC at different temperatures

不同温度下 CIP 和 TC 在 Mn/Na-RBC 上的吸附热力学及相关参数见图 4-10 和表 4-5。所有的 ΔG 值均为负值，表明吸附反应是自发的^[79]。根据之前的研究结果，吸附过程为物理吸附 ($-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < \Delta G < 0$)，吸附过程为化学吸附 (-400

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < \Delta G < -80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [69]。因此, 研究再次证实物理吸附是 CIP 和 TC 的主要吸附过程, 但化学吸附对吸附过程也有影响[80]。 ΔH 值通常决定了吸附过程是内热(正值)还是放热(负值)[79]。当温度从 298K 升至 318K 时, Mn/Na-RBC 的对 CIP 的 ΔH 值为负值, 而 TC 为正值, 表明 CIP 吸附过程是放热的, TC 吸附过程是吸热的。所有 ΔH 的绝对值都在 2 至 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, 表明范德华力和氢键作用推动了吸附过程。吸附剂去除 CIP 和 TC 的正 ΔS 值表明, 吸附是一个随机性和亲和性增加的过程[79]。

表 4-5 Mn/Na-RBC 的热力学拟合参数

Table 4-5 Thermodynamic fitting parameters for Mn/Na-RBC

抗生素	温度 (K)	ΔG ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔH ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔS ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
CIP	298	-21.3382	-20.0742	5.1439
	308	-22.2330		
	318	-21.4038		
TC	298	-27.2810	12.8339	134.9000
	308	-28.8860		
	318	-29.9790		

4.3.4 共存离子强度对 Mn/Na-RBC 吸附水中抗生素影响

在不同的阳离子浓度 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Cd^{2+}) 下, 对吸附剂的 CIP 和 TC 吸附能力进行了评估。结果见图 4-11。随着 Na^+ 和 K^+ 浓度的增加, Mn/Na-RBC 对 CIP 和 TC 吸附能力明显增强。这是由于它们与吸附剂的疏水相互作用增强, 有利于吸附抗生素[81]。 Ca^{2+} 的存在严重抑制了吸附剂对 CIP 和 TC 的吸附, 而且随着 Ca^{2+} 浓度的增加, 抑制作用越来越强。这是由于抗生素分子与生物炭表面有限的活性位点之间通过静电作用发生了竞争性吸附。高浓度的 Cd^{2+} 会促进 CIP 的吸附, 而对 TC 却得到显著的抑制。四种阳离子对 Mn/Na-RBC 吸附 CIP 和 TC 的影响极小, 这表明它具有极佳的抗干扰能力和在天然水体中的选择性吸附能力, 是一种很有前途的吸附材料。

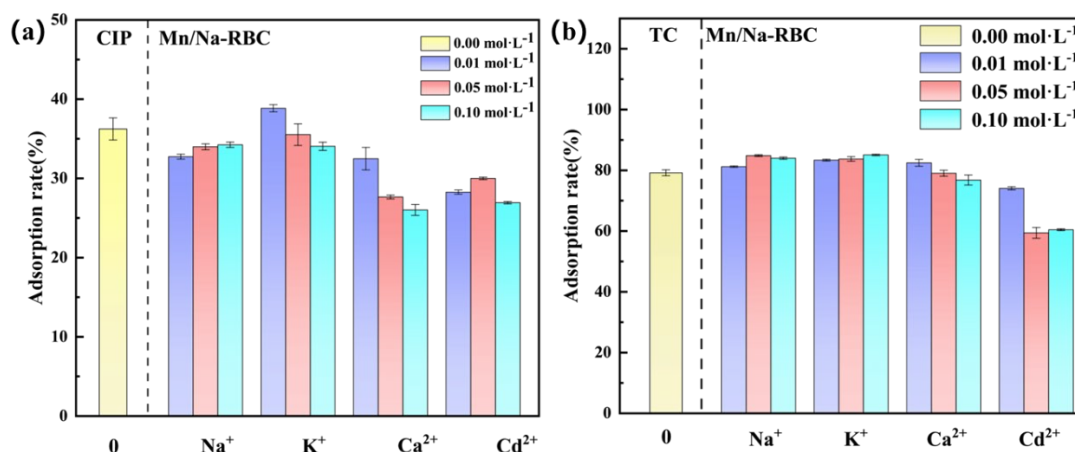


图 4-11 不同浓度共存离子下 Mn/Na-RBC 对吸附 CIP 和 TC 的影响

Fig.4-11 Effect of Mn/Na-RBC on adsorbed CIP and TC at different concentrations of coexisting ions

4.4 Mn/Na-RBC 对水中抗生素吸附机制

Mn/Na-RBC 对水中 CIP 和 TC 的吸附过程存在物理吸附和化学吸附。就物理吸附而言, 孔隙填充可能是 Mn/Na-RBC 吸附 CIP 和 TC 的主要驱动力。这可能是由于 KMnO_4 的氧化作用和 NaOH 的碱性处理形成了大量的微孔和中孔。此外, 静电吸引也是促进 CIP 和 TC 吸附的另一个重要因素。表面的碱改性引入了 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 等官能团。由于静电吸引, 吸附剂上带负电荷的官能团与 CIP 和 TC 之间产生了吸附作用。XRD 和元素分析表明, Mn/Na-RBC 的高度碳化导致了石墨结构的出现, 使其能够充当 π 电子供体。CIP 和 TC 分子上的 N-杂芳香环 (π 电子受体) 可与生物炭建立 π - π 共轭。通过比较吸附 CIP 和 TC 前后的傅立叶变换红外光谱 (图 4-12 (a) 和 (b)) 发现, 吸附后, Mn/Na-RBC 的峰值从原来的 3431 cm^{-1} 移动到了 3439 cm^{-1} , 1097 cm^{-1} 的峰值也有所增强。这些结果表明, Mn/Na-RBC 中的含氧官能团 ($-\text{OH}$ 、 $\text{C}-\text{O}$) 与 CIP 和 TC 分子之间的氢键相互作用增强了抗生素的吸附能力。此外, 生物炭中的羰基氧还能与 CIP 以及 TC 的芳香环建立 n - π 相互作用。傅立叶变换红外光谱的峰位移和 $\text{C}=\text{O}$ 峰的宽度都证明了这一点。

根据吸附后的 XPS 光谱 (图 4-12 (c) 和 (d)), $\text{Mn}2p_{3/2}$ 峰发生了明显的变化, 即中心点向更高的结合能移动。表面上锰 (VI) 和锰 (III) 的含量发生

了一些变化。这些变化表明，部分锰（II）在吸附和去除过程中转化成了锰（VI）和锰（III）。在酸性条件下， MnO_2 以络合酸的形式存在于生物炭表面，并发生水解生成水合 MnOOH 矿物^[82]。这些水合矿物在 Mn/Na-RBC 表面形成了生物炭- MnOOCIP 和- MnOOTC 复合物，这意味着锰介导的表面络合可能是驱动化学吸附的主要因素。

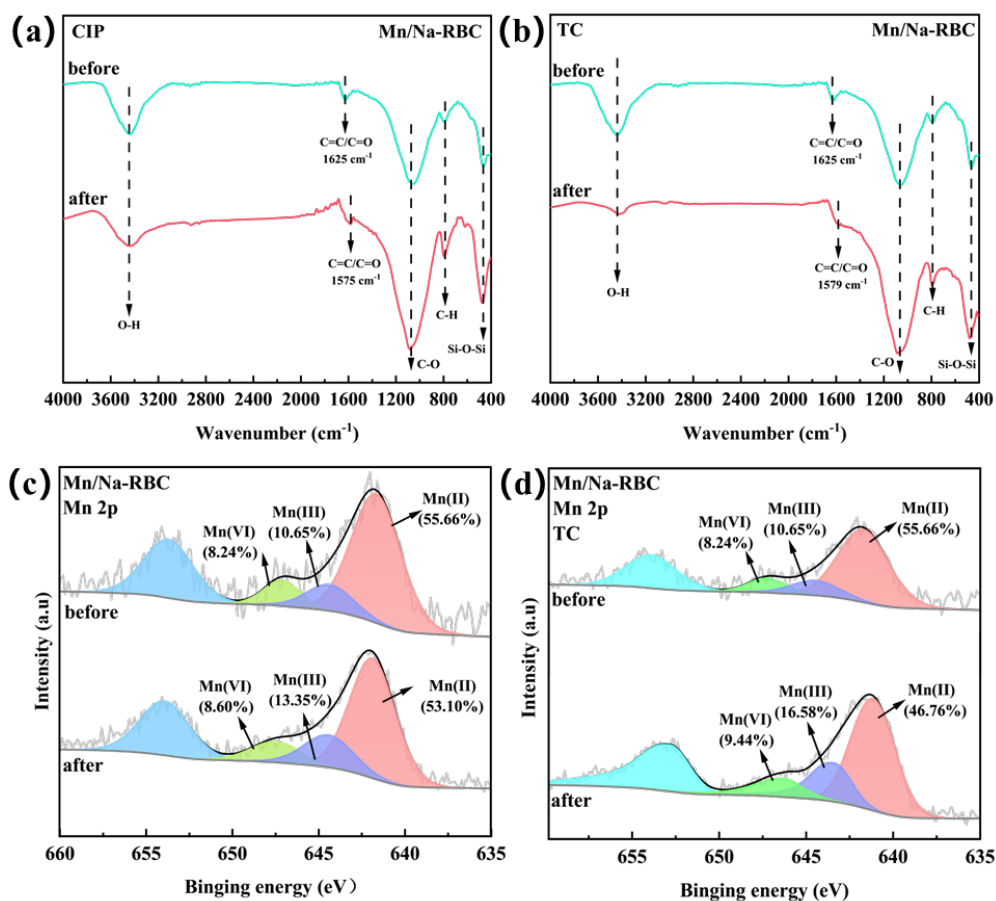


图 4-12 Mn/Na-RBC 吸附前后 FTIR 和 XPS 谱图

Fig. 4-12 FTIR and XPS spectra of Mn/Na-RBC before and after adsorption

根据上述分析， Mn/Na-RBC 改性通过孔隙填充和静电作用大大提高了 CIP 和 TC 的吸附能力，其次是 π - π 共轭、 n - π 相互作用、H 键和表面络合机制。潜在的吸附机制如图 4-13 所示。

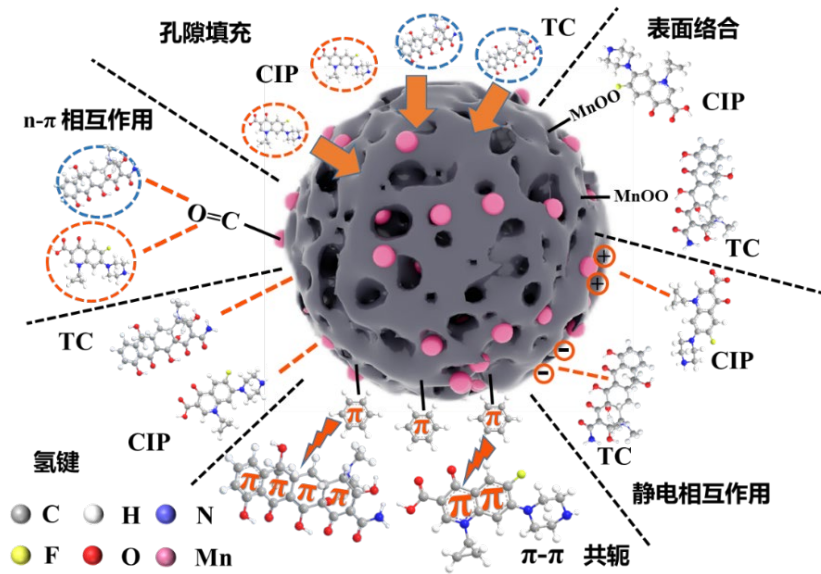


图 4-13 Mn/Na-RBC 吸附 CIP 和 TC 机理图

Fig.4-13 Mn/Na-RBC adsorption of CIP and TC mechanism image

4.5 小结

本章通过有序活化的方式制备了复合改性生物炭 Mn/Na-RBC，采用多种表征手段分析复合吸附剂理化性质。通过一系列实验，包括动力学、等温线、热力学和环境因素实验，研究 CIP 和 TC 在 Mn/Na-RBC 上的吸附行为，并结合表征分析，揭示 CIP 和 TC 在 Mn/Na-RBC 上的可能吸附机制。

(1) 通过一系列表征分析表明，BET 和 SEM-EDS 发现 KMnO_4 和 NaOH 有序活化，不仅使锰氧化物负载在生物炭表面，还形成了新的孔隙结构。 NaOH 的加入有效解决锰氧化物与孔体积之间的矛盾关系，进一步扩大吸附剂比表面积 ($154.12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。XRD 和元素分析表明改性后生物炭的含碳量减少，具有较高的芳香性和石墨化程度。FTIR 和 XPS 结果显示改性后引入了丰富的含氧官能团。

(2) 环境因素实验表明：在不同 pH 值条件下，Mn/Na-RBC 对 CIP 的吸附行为表现出强烈的依赖性，对 TC 的影响较小，依旧保持较好的吸附性能。在高阳离子浓度实验中，对 CIP 和 TC 具有较高的选择性吸附能力，表明 Mn/Na-RBC 抗干扰能力强，是一种理想的吸附剂材料。

(3) 吸附机理结果显示: CIP 和 TC 在 Mn/Na-RBC 上的吸附动力学均符合伪二阶动力学模型, 化学吸附参与吸附过程; 吸附等温线符合, Freundlich 等温模型, 说明吸附是在非均质表面的多分子层吸附, 吸附过程同时受液膜扩散和颗粒内扩散同时控制。热力学结果显示吸附过程是一个随机性和亲和性增加的过程。主要吸附机制包括: 孔隙填充、静电作用、 π - π 共轭、 n - π 相互作用、H 键和表面络合。

第 5 章 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 活化高碘酸盐降解四环素的性能与机理

5.1 引言

四环素（TC）是一种最常用的抗生素之一，常被用作治疗细菌感染和提高动物生长效率的饲料添加剂。由于人或动物的代谢不完全，四环素化合物在尿液中以不变的形式排泄，排泄率超过 70%，传统技术去除效果往往有限，它们以改变或未改变的形式进入水生环境，影响水生微生物和大型生物。因此，有必要提供更有效的技术来有效消除水体中的 TC。高级氧化技术（AOPs）已被证明是通过破坏原始分子结构来降低抗生素水平的有效策略。近年来，基于高碘酸盐的高级氧化工艺由于其良好的氧化能力和令人满意的降解性能而受到越来越多的科学研究的关注。通常，成功实现 AOPs 的最重要的一点是通过将活性催化剂与氧化剂结合产生活性氧（ROS）来降解抗生素。在众多催化剂材料中，碳质材料因其高比面积、多官能团、耐酸碱腐蚀等特点，在催化等多种修复机制中已成为最有潜力的材料之一。然而，由于生物炭的降解能力有限，其去除污染物能力是不够的。因此，迫切需要对其进行改性，以提高其性能，达到预期的去除效果。锰（Mn）作为一种过渡金属，与其他金属相比，锰在自然界中分布广泛，成本低，性能优越。它已被广泛用于修饰生物炭以催化降解抗生素。其中，二氧化锰（ MnO_2 ）作为一种两性氧化物，其具有多种晶相（纳米棒状、线状、管状和花状），由于具有较强氧化的能力，低毒等优点而被认为是一种有广泛应用前景的材料。此外，纯锰氧化物整体有效催化能力因团聚现象而降低。因此，我们将生物炭与锰氧化物结合，有效解决团聚问题从而介导 PI 降解 TC。生物炭复合材料具有两个优点，一是稳定的氧化物，使水体环境中 Mn 离子的含量较低，二是它还可以有效地分散 Mn 颗粒。

基于这一思路，本章以水稻秸秆为生物炭原料，通过水热法合成不同晶相二氧化锰负载生物炭（ $\alpha\text{-}$ 、 $\beta\text{-}$ 、 $\gamma\text{-}$ 、 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ ）。对材料进行了一系列表征分析，并研究 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC/PI}$ 体系中运行参数和不同自然水体条件下对 TC 催化降解性能的影响，通过 XPS 分析明确催化体系中的活性位点，深入探讨了其

活化降解 TC 的机理。

5.2 不同晶相二氧化锰负载生物炭表征分析

5.2.1 BET 分析

对 RBC 和 α -、 β -、 γ -、 δ -MnO₂@RBC 样品进行 N₂ 吸附脱附曲线，评价其比表面积和孔径分布，如图 5-1 所示。RBC 和 α -、 β -、 γ -、 δ -MnO₂@RBC 均表现出可逆的 IV 型等温线，并具有明显的滞回线，这是介孔材料的主要特征之一（在高 P/P_0 时发生孔隙填充），详细的孔隙结构参数和比表面积总结如表 5-1。使用 BET 模型计算出 δ -MnO₂@RBC 的比表面积为 227.17 m²/g 与 RBC（135.55 m²/g）相比，显著增加。与 RBC 相比， δ -MnO₂@RBC 表现出较大的平均孔径和较高的中孔比例，也可以从孔径分布曲线中观察到。这一结果表明， δ -MnO₂@RBC 因其特殊的晶相结构，从而导致产生更高的中孔比例和更好的孔隙结构。这些结果表明， δ -MnO₂@RBC 可以提供更多的活性位点，并表现出更好的催化性能。

表 5-1 RBC 和 α -、 β -、 γ -、 δ -MnO₂@RBC 的比表面积和孔隙结构参数

Table 5-1 Specific surface area and pore structure parameters of α -, β -, γ -, and δ -MnO₂@RBC

生物炭	比表面积 (m ² ·g ⁻¹)	孔体积 (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 (nm)
RBC	135.55	0.12	4.35
α -MnO ₂ @RBC	43.27	0.23	13.29
β -MnO ₂ @RBC	49.07	0.13	7.16
γ -MnO ₂ @RBC	57.10	0.15	6.72
δ -MnO ₂ @RBC	227.17	0.55	7.36

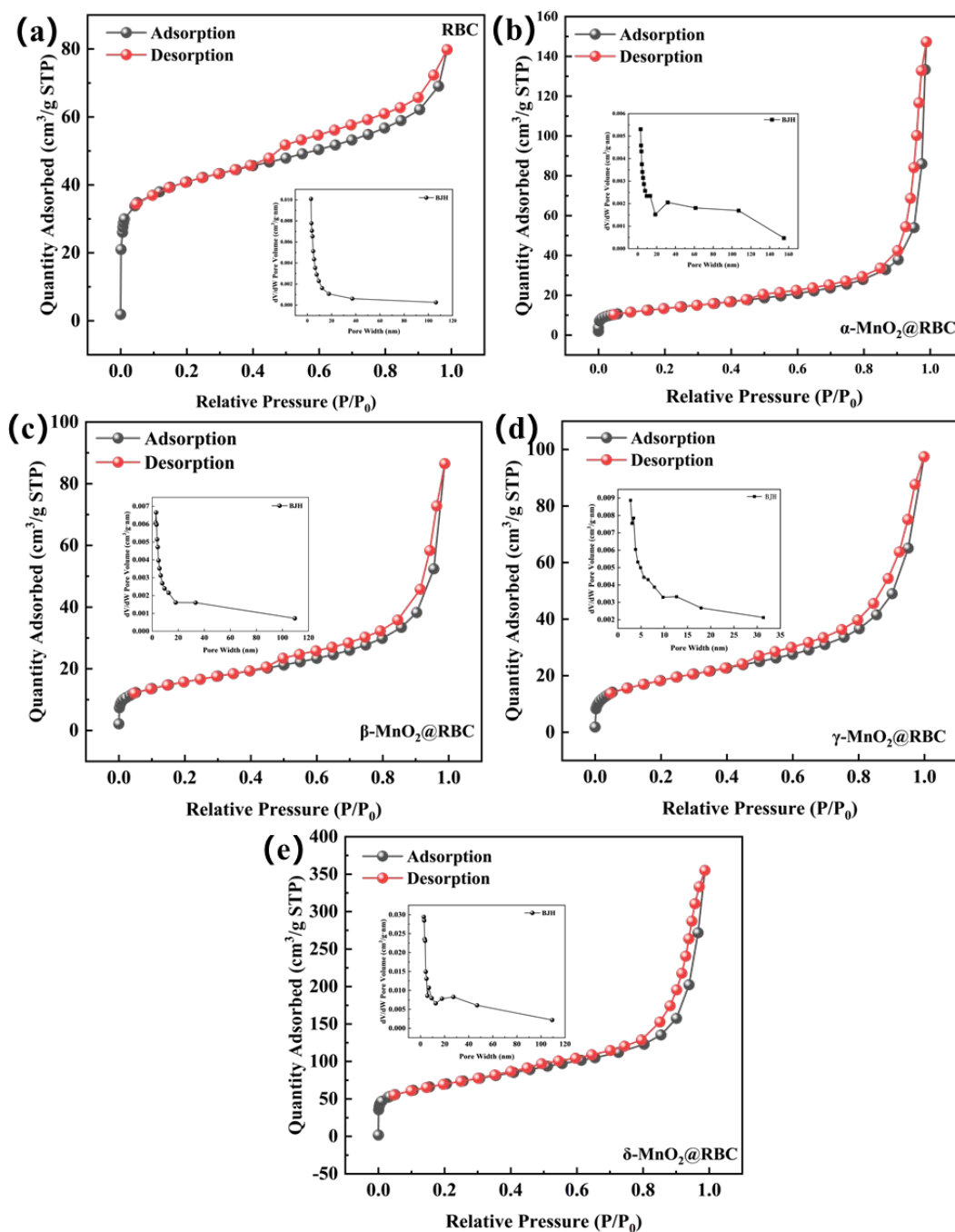


图 5-1 RBC (a) 和 α -、 β -、 γ -、 δ -MnO₂@RBC (b~e) 的 N₂ 吸附-脱附曲线

Fig. 5-1 N₂ adsorption-desorption curves of RBC and α -, β -, γ -, and δ -MnO₂@RBC

5.2.2 SEM-EDS 分析

通过 SEM 对 RBC 和 δ -MnO₂@RBC 材料的形貌进行了表征。如图 5-2 所示，可以得到原始生物炭表面光滑，以薄片的形式存在，而改性后的生物炭表面均

匀附着大量球形颗粒，表现出纳米花状。EDS 能谱仪测定了 C、N、O 和 Mn 的分布，表明 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 的 Mn 和 O 含量较高，意味着二氧化锰在 RBC 表面被成功负载。

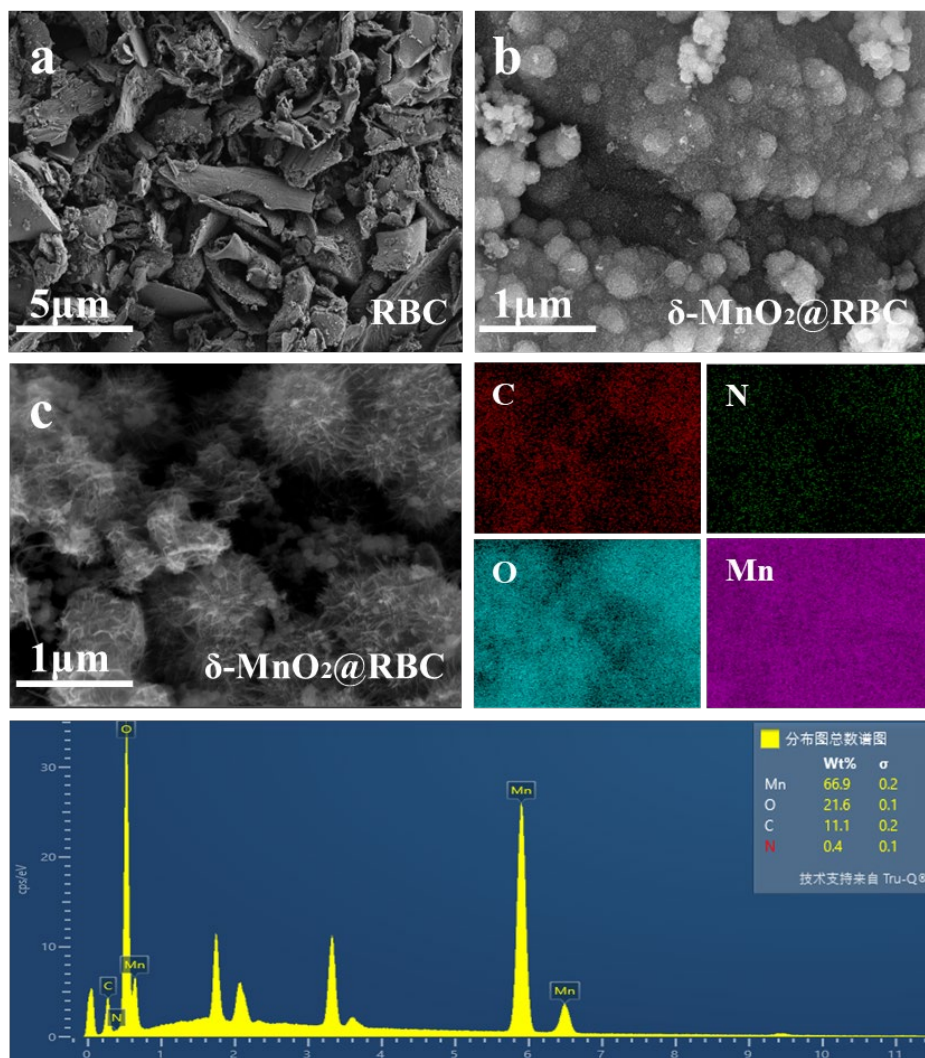


图 5-2 RBC 和 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 的 SEM-EDS 图

Fig.5-2 SEM-EDS images of RBC and $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$

5.2.3 XRD 分析

采用 XRD 表征了 RBC 和 $\alpha\text{-}$ 、 $\beta\text{-}$ 、 $\gamma\text{-}$ 、 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 的结晶特征。如图 5-3 所示， $\alpha\text{-}$ 、 $\beta\text{-}$ 、 $\gamma\text{-}$ 、 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 的衍射峰分别与 $\alpha\text{-MnO}_2$ (JCPDS: 44-0141)、 $\beta\text{-MnO}_2$ (JCPDS: 24-0735)、 $\gamma\text{-MnO}_2$ (JCPDS: 14-0644) 和 $\delta\text{-MnO}_2$ (JCPDS: 80-1098) 标准卡片上特征峰相匹配。此外，在约 26° 处同样具有尖

锐的衍射峰，这与无定形碳相对应。与 RBC 相比， α -、 β -、 γ -、 δ - MnO_2 @RBC 的 XRD 谱图出现明显变化，这表明不同晶相的二氧化锰被成功负载在 RBC 表面。

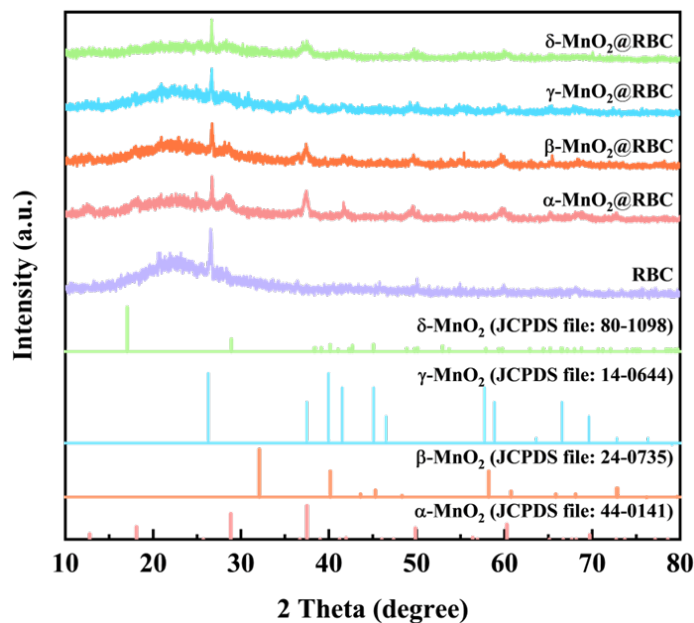


图 5-3 RBC 和 α -、 β -、 γ -、 δ - MnO_2 @RBC 的 XRD 图

Fig.5-3 XRD spectra of RBC and α -、 β -、 γ -、 δ - MnO_2 @RBC

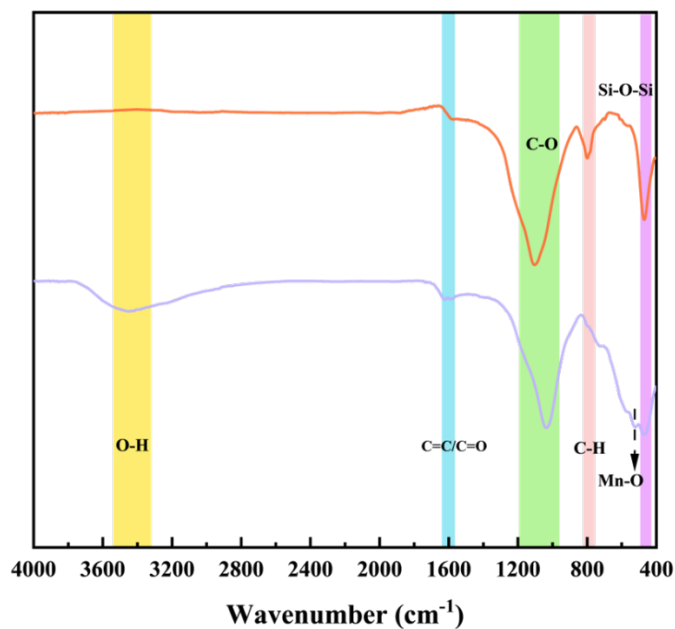


图 5-4 RBC 和 δ - MnO_2 @RBC 的 FTIR 谱图

Fig.5-4 FTIR spectra of RBC and δ - MnO_2 @RBC

5.2.4 FTIR 分析

为了进一步研究 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 活化 PI 降解 TC 性能的影响, 利用 FTIR 光谱分析了材料表面官能团对活化 PI 的影响。FTIR 光谱显示 (图 5-4), 原始生物炭 (RBC) 和 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 红外特征峰分别为 3443.5 cm^{-1} 、 1592.2 cm^{-1} 、 796.2 cm^{-1} 和 468.8 cm^{-1} 。 3443.5 cm^{-1} 被分配给游离 O-H。 1592.2 cm^{-1} 分配给酮类和醛类 C=O 的拉伸振动^[83]。 $800.6\sim 792.7\text{ cm}^{-1}$ 处的峰被认为是苯环上 C-H 挠曲振动^[58]。 468.8 cm^{-1} 处吸收带被认为是 Si-O-Si 的对称伸缩振动^[55]。在 524.5 cm^{-1} 处小吸收带表示锰氧化物 Mn-O 的伸缩振动, 说明锰氧化物负载成功^[53]。此外, $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 在 3443.5 cm^{-1} 和 1037.4 cm^{-1} 处的红外吸收峰比原始生物炭强。这些峰的变化是由氧化物中 Mn-O 引起的^[66]。

5.2.5 XPS 分析

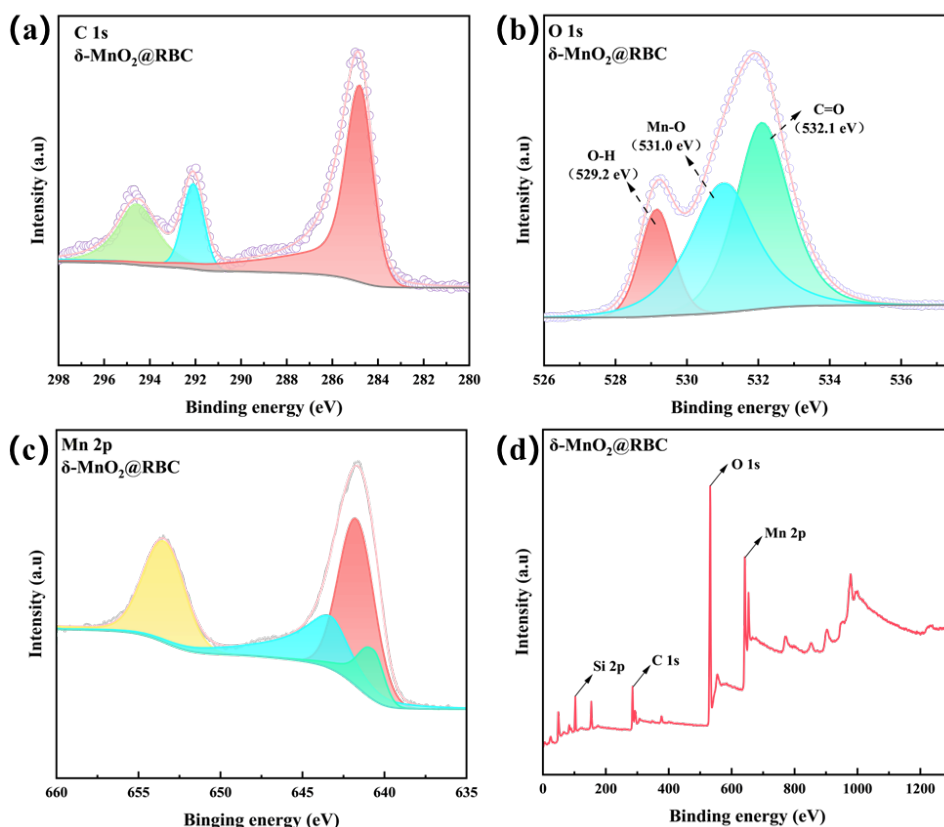


图 5-5 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 的 XPS 谱图

Fig.5-5 XPS spectra of $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$

通过高分辨率 XPS 测量进一步分析材料的表面元素价态, 如图 5-5 所示。 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 的 XPS 光谱中出现 284.9 eV、532.4 eV 和 642.5 eV 附近的峰, 分别对应键中心为 C、O 和 Mn。C1s 的主峰在 284.8 eV、292.1 eV 和 294.6 eV 处, 分别归属于 C-C/C=C、CF₂ 和 CF₃。 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 的 O1s 由 C=O 和 O-H 组成。531.0 eV 的峰值属于金属氧化物中的晶格氧, 归因于 Mn-O 的存在, 这与 FTIR 结果一致。Mn2p 的 XPS 光谱, 可以看出它是由 Mn2p_{1/2} 和 Mn2p_{3/2} 的自旋轨道双重态组成。Mn2p_{1/2} 在 642.0 eV、643.6 eV 和 647.6 eV 处的三个峰分别对应于 Mn (IV)、Mn (III) 和 Mn (II)。

5.3 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 催化性能研究

5.3.1 α -、 β -、 γ -、 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC/PI}$ 体系催化活性比较

在 PI 体系中进行了对照试验, 图 5-6 显示了 α -、 β -、 γ -、 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 复合材料对 TC 的降解效率。研究发现, 在室温和 pH=3.73 条件下, $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 与 PI 结合的活性最高, 可以在 60 min 内对 100 mg/L 的 TC 去除 92.7%。从 TC 降解图来看, 不同晶相二氧化锰负载生物炭对 PI 的活化能力依次为 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC} > \alpha\text{-MnO}_2\text{@RBC} > \beta\text{-MnO}_2\text{@RBC} = \gamma\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 。伪一阶反应已应用于 $\text{MnO}_2\text{@RBC/PI}$ 降解 TC 体系, α -、 β -、 γ -、 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 反应速率常数 k 分别为 0.020 min⁻¹, 0.023 min⁻¹, 0.023 min⁻¹ 和 0.031 min⁻¹。这些结果表明, $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 是一种优异的催化剂并于 PI 协同快速降解高浓度 TC 废水。因此本章中我们选择 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 作为主要研究对象进一步分析在 $\text{MnO}_2\text{@RBC/PI}$ 体系降解 TC 的催化性能。

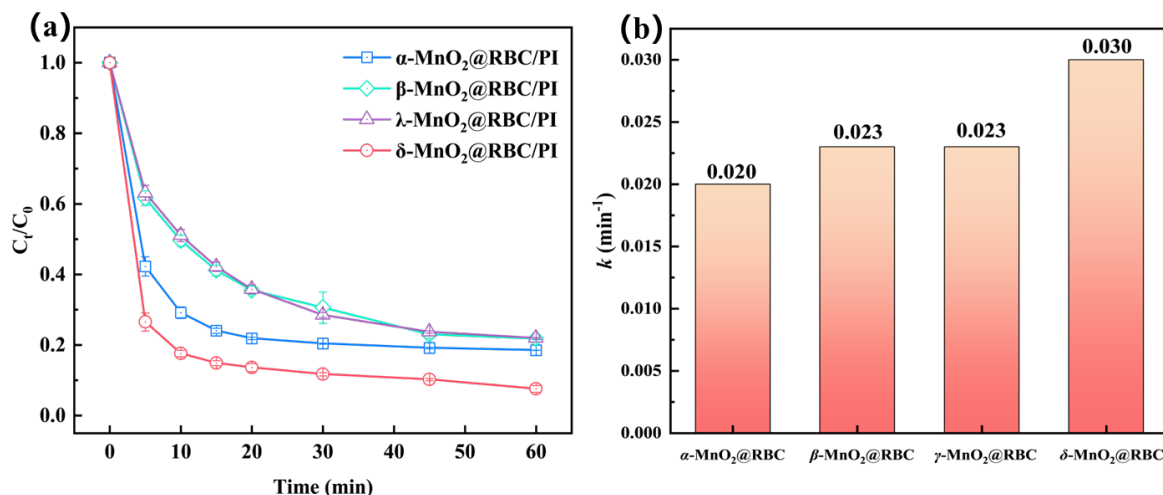


图 5-6 不同晶相 MnO₂ 负载生物炭活化 PI 降解 TC (a) 及反应速率 (b)

Fig.5-6 PI degradation of TC (a) and reaction rate (b) by activation of PI with different crystalline phases of MnO₂-loaded biochar

5.3.2 不同样品体系的催化性能

为了评价几种生物炭材料活化 PI 的可行性, 选择 TC 作为主要模型污染物, 在空气存在的情况下监测其吸附和降解情况, 结果如图 5-7 所示。在 RBC 单独存在下在 60 min 对 TC 的去除效率小于 3%, 说明 RBC 对 TC 的物理吸附能力可以忽略。同样, 体系中仅存在 PI, 在初始 pH 为 3.73 和 25 °C 条件下, 60 min 后, 仅有 20% 左右 TC 被去除。说明在没有催化剂存在时, PI 自分解的能力有限以致于无法形成有效的活性组分去降解 TC。然而 60 min 后, 分别有 65.8% 和 82.5% 的 TC 在 RBC 和 δ -MnO₂ 存在的情况下被清除, 对应的伪一级动力学常数分别为 0.016 min⁻¹ 和 0.022 min⁻¹。显然降解体系对 TC 的去除率远高于吸附体系, 说明 RBC 和 δ -MnO₂ 均能有效激活 PI 去除 TC。生物炭材料具有激活 PI 的潜力, 可能是因为其表面含有大量的含氧官能团, 这些官能团可以作为电子传递介质, 激活 PI 产生各种有效自由基。特别是, δ -MnO₂@RBC 和 PI 同时存在情况下显著加速了 TC 的去除过程。此外, 通过伪一级动力学计算所选体系的表现反应速率常数, 很明显 δ -MnO₂@RBC/PI 在各活化组中表现出显著的 k 值。结果表明, δ -MnO₂@RBC 中生物炭和二氧化锰体系对 PI 活化具有显著的

协同作用。

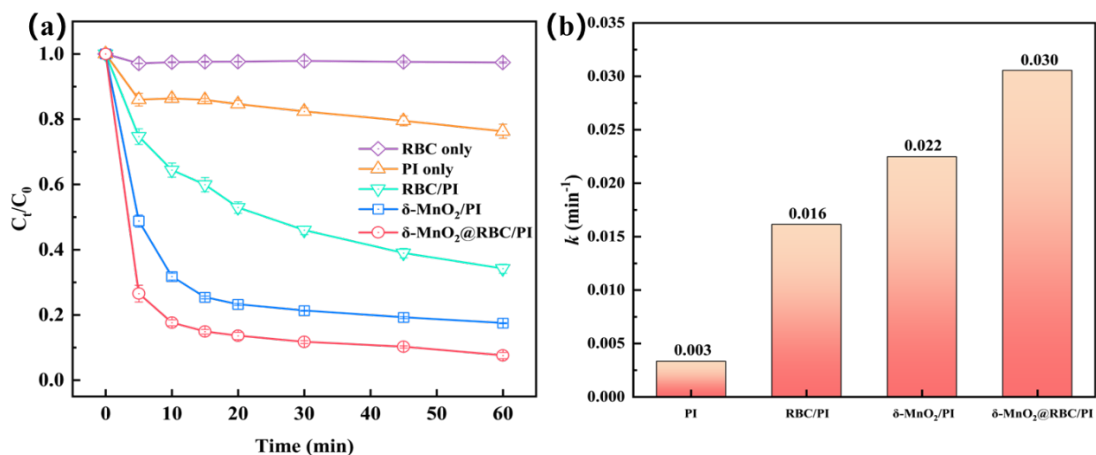


图 5-7 不同反应体系中 TC 的降解 (a) 及降解反应速率 (b)

Fig.5-7 Degradation of TC in different reaction systems (a) and degradation reaction rate (b)

5.3.3 催化剂投加量影响

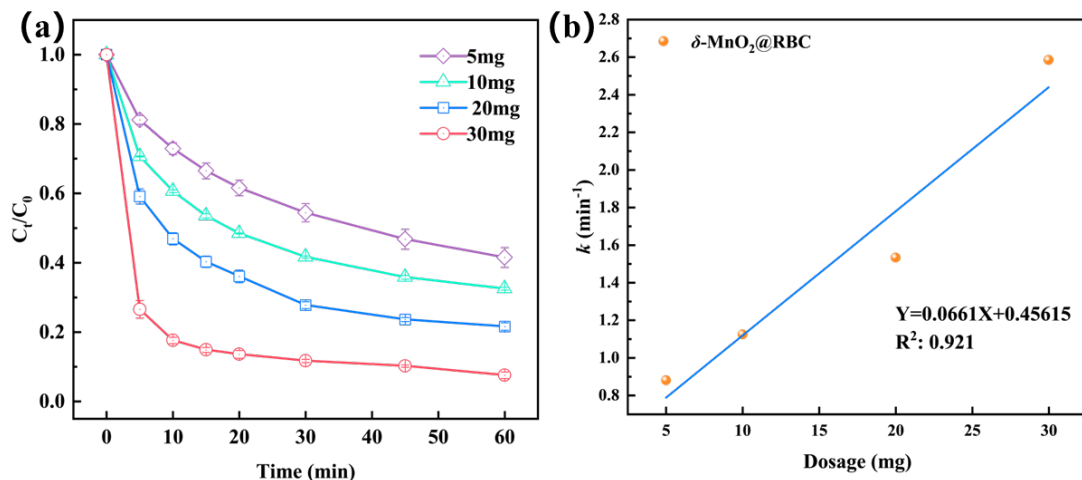


图 5-8 催化剂投加量对降解 TC 影响 (a), 反应速率常数与投加量之间关系 (b)

Fig.5-8 Effect of catalyst dosing on degradation TC (a), relationship between reaction rate constant and dosing (b)

为了使所测催化剂表现出最佳性能和较高的应用潜力, 进一步考察了催化剂用量对降解体系的影响。如图 5-8 所示, $\delta\text{-MnO}_2@\text{RBC}$ 投加量的增加加速了四环素的降解速率, 其用量从 5 mg 增加到 30 mg。当投加量为 5 mg 时, TC 被迅速降解, 60 min 内去除率达到 58.5%。当 $\delta\text{-MnO}_2@\text{RBC}$ 增加到 30 mg 时,

TC 的降解速率也随之增加, 60 min 内去除了 92.7% 的 TC。这说明了催化剂投加量是 PI 体系降解 TC 的关键因素, 计算得到的速率常数 k 与催化剂用量呈良好的线性关系 (图 5-8 (b))。这些结果表明, 四环素在 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 上的高碘酸盐氧化能力高度依赖于锰基催化剂提供的活性位点。

5.3.4 氧化剂投加量影响

由于高碘酸盐是产生活性氧物质的关键, 因此 PI 的投加量也会对 TC 降解体系产生重要影响。基于这一角度考虑, 本研究催化剂投加量一定时, 通过改变 PI 浓度来探究 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}/\text{PI}$ 体系对 TC 降解性能的影响, 如图 5-9 所示。结果显示, 随着 PI 浓度从 0.5 mM 增加到 3.0 mM, TC 的去除效率略有增加, 从 83.1% 增加到 92.7%, 实现高浓度 TC 的快速去除; 再增加投加量, 只有降解速率略微增加, 对 TC 的去除率并没有明显提升。同时, PI 投加剂量在 0.5 mM 至 3 mM 之间对 TC 的降解效率影响不大。这可能是因为催化剂量一定时, 表面所能提供的有效活性位点数量有限, 从而与氧化剂之间形成有限的活性自由基。2 mM 和 3 mM 的 PI 用量对 TC 的降解速率相似, 说明从成本效益角度考虑, 2 mM 的 PI 用量足以进行降解实验。因此, 在后续的降解实验中, 选择最佳 PI 用量为 2 mM 进行实验。

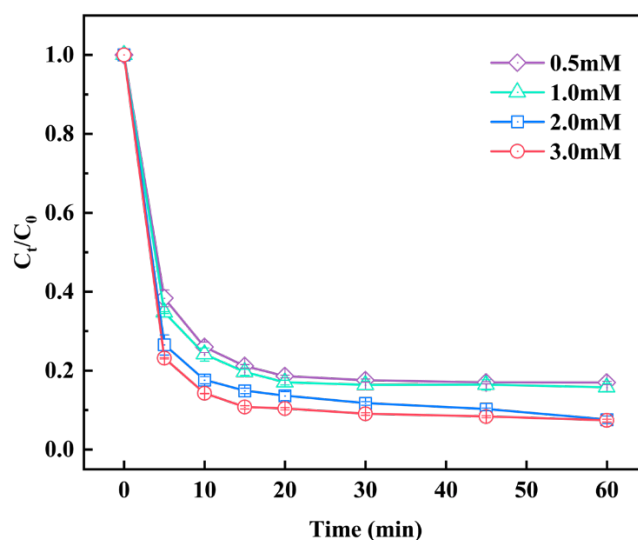


图 5-9 氧化剂浓度对 TC 降解的影响

Fig.5-9 Effect of oxidizer concentration on TC degradation

5.3.5 初始 pH 的影响

溶液 pH 是一个影响降解过程的重要参数，因为它影响高碘酸盐和污染物在体系中存在形态^[84]。图为 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 投加量为 30 mg，PI 用量为 2 mM，四环素在原始以及不同初始 pH 下的降解能力图。总体而言，TC 的去除率在 pH 为 3~11 范围内随着 pH 值的增加而明显下降，且下降主要集中在碱性范围内。结果表明，酸性条件有利于高碘酸盐的活化，特别是在强酸条件下，这与前人的研究结果一致^[49, 85]。体系中 pH 值变化可能引起四环素和高碘酸盐在溶液中的存在形态。已知四环素的 pKa 为 3.3、7.7 和 9.7。因此在酸性条件下，四环素主要以阳离子 TC^+ 形式存在。同时，高碘酸盐种类也随 pH 变化而变化，pH < 8 时以 IO_4^- 为主，pH > 8 时以二聚物 $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-}$ 形式存在^[49]。高碘酸盐的种类变化与其氧化电位密切相关，随着 pH 值升高，氧化还原电位从 1.6 eV 降至 0.7 eV，从而降低 IO_4^- 的氧化能力。虽然在 pH=11 下，TC 的降解效率明显降低，但 60 min 后 TC 的降解效率仍有 78.2%，表明 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 在较宽的 pH 范围内是一种活化 PI 的良好催化剂材料。

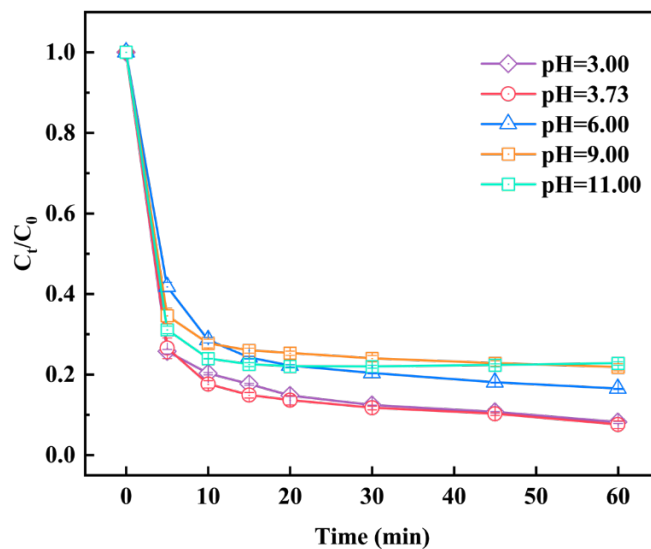


图 5-10 初始 pH 值对 TC 降解的影响

Fig.5-10 Effect of initial pH on TC degradation

5.3.6 无机阴离子影响

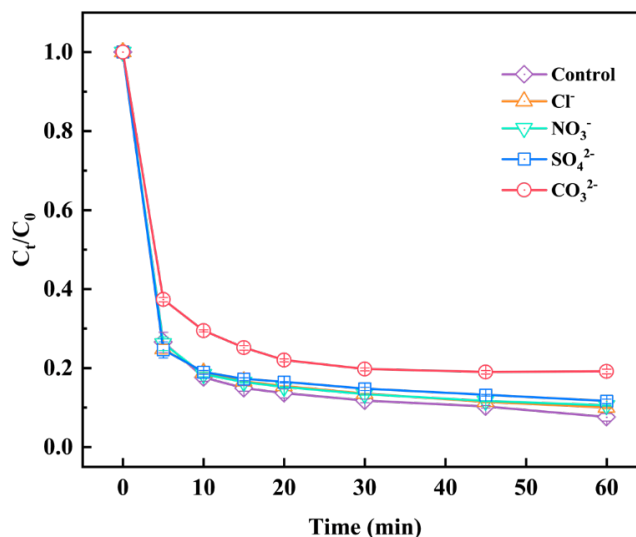


图 5-11 无机阴离子对 TC 降解的影响

Fig.5-11 Effect of inorganic anions on TC degradation

考虑到天然环境下去除 TC 的可行性，研究了无机阴离子对 TC 降解过程的影响。从图 5-11 可以看出，在 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC/PI}$ 体系中， Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的添加对 TC 的降解过程有轻微的抑制作用（分别为 2%~4%）。TC 降解效率降低的原因是 Cl^- 和 NO_3^- 消耗了 PI 活化产生的活性物质，并将其转化为 $\text{Cl}^\bullet$ 和 $\text{NO}_3^\bullet$ 等（式（5-1）-（5-2）），这些活性物质的氧化性较弱。同时， SO_4^{2-} 对 TC 的降解没有抑制作用。相反， CO_3^{2-} 的加入对 TC 的降解有显著的负面影响，降解速率明显受到抑制，从 92.7% 下降到 80.9%。这可能是 CO_3^{2-} 在 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC/PI}$ 降解过程中消耗所产生的活性物质。 CO_3^{2-} 离子的存在与活性物质反应生成活性较低的 $\text{CO}_3^\bullet$ 自由基，如式（（5-3）-（5-5））。同时 CO_3^{2-} 离子的加入会导致体系中溶液 pH 值升高。结合对 pH 影响的分析结果得知，降解反应过程中溶液 pH 的升高可能是碳酸根离子相比于其他阴离子对 TC 降解有明显抑制的原因。





5.3.7 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC/PI}$ 降解不同污染物

为了评价 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC/PI}$ 体系对不同污染物的降解效果, 选择亚甲基蓝和甲基橙作为目标污染物。如图 5-12 所示, $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC/PI}$ 对不同染料的降解效率依次为 $\text{MB} > \text{TC} > \text{MO}$ 。值得注意的是, 这两种染料可分为阳离子型染料 (MB) 和阴离子型染料 (MO)。60 min 内亚甲基蓝 (MB) 和甲基橙 (MO) 的去除率分别为 97.5% 和 89.9%。结果表明, $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 是一种优异的催化剂材料, 能够活化 PI 产生活性氧物质对有机污染物实现快速降解。

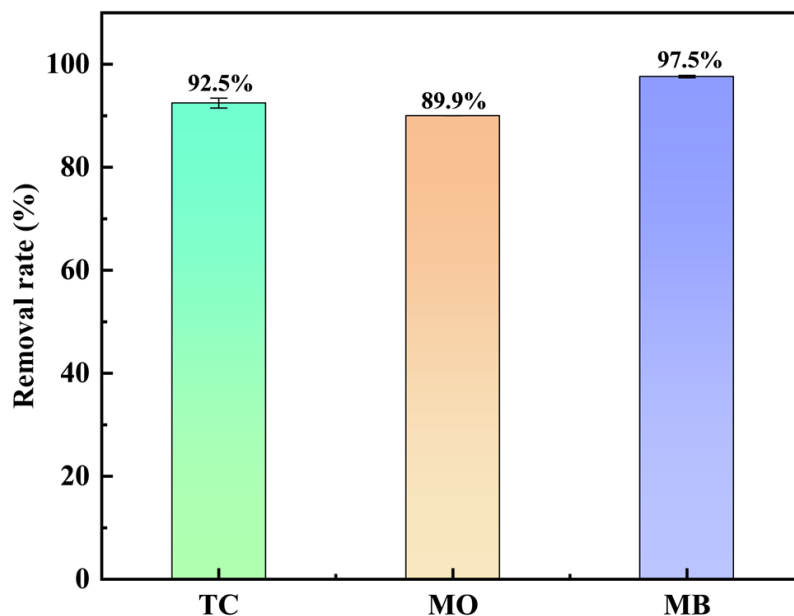


图 5-12 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC-PI}$ 对不同污染物的降解性能

Fig.5-12 Degradation performance of $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC-PI}$ on different pollutants

5.4 催化机理的探究

5.4.1 自由基淬灭实验

高碘酸盐是一种多功能氧化剂, 能够被催化剂通过适当的活化产生多种活性氧化物质。因此, 我们通过活性物质淬灭实验来探索 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC/PI}$ 体系中降解 TC 的活性物质。在以往报道中, PI 活化产生的活性氧化物质可分为

自由基和非自由基两类，自由基包括 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{IO}_3\cdot$ ，非自由基包括 $^1\text{O}_2$ 和反应络合物 RBC-PI^[86]。除了碘酸根自由基，其他两种自由基都是以高反应速率氧化去除有机污染物，可以通过自由基淬灭实验来识别。为了鉴定与四环素降解有关的自由基，对各种自由基清除剂的作用进行了评价（图 5-13）。选择甲醇（MeOH）作为 $\cdot\text{OH}$ 和原子氧（ $\text{O}(^3\text{P})$ ）的淬灭剂，MeOH 的存在使降解体系中 TC 去除率降为 87.9%，抑制作用约为 4.8%，证明 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}(^3\text{P})$ 在 TC 降解中的作用可以忽略不计。目前，还没有合适的淬灭剂来探索 $\text{IO}_3\cdot$ 的作用，据报道 KI 可以用来淬灭表面结合的自由基^[87]。因此，检测 KI 对 TC 降解的抑制作用可以间接表明 $\text{IO}_3\cdot$ 对降解体系的贡献，因为体系中的自由基由 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{IO}_3\cdot$ 组成。当反应体系中加入 1 mM 的 KI 时，四环素的降解率降低至 74.6%，远低于添加 100mM MeOH 时的去除率，表明 $\text{IO}_3\cdot$ 相较于 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}(^3\text{P})$ 是降解体系中的优势自由基。随后，在体系中加入 1mM 的糠醇（FFA），以鉴定 $^1\text{O}_2$ 的存在。FFA 的存在并没有对降解体系表现出较强的抑制 TC 降解能力，从未加淬灭剂时 92.7%降为 89.5%，可认为 $^1\text{O}_2$ 在 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC/PI}$ 体系中单线态氧的贡献很小。从上述淬灭实验推测，在 TC 降解系统中尽管存在 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ ，但对系统中没有明显的抑制作用，高碘酸盐氧化去除四环素的降解能力可能优于其他氧化能力， $\text{IO}_3\cdot$ 在体系中起着决定性作用。

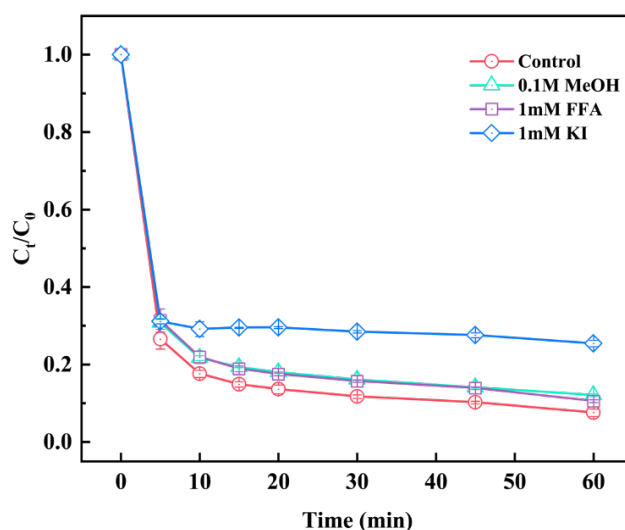
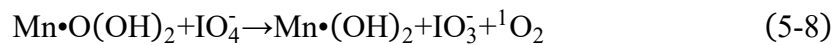
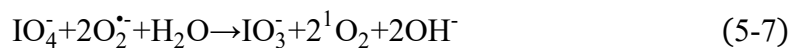


图 5-13 活性物种淬灭实验

Fig.5-13 Active species quenching assay

5.4.2 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 活化 PI 降解 TC 机理

对 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 中的反应前后 Mn 的 XPS 图分析表明, 初始体系中存在 Mn (II)、Mn (III) 和 Mn (IV), FTIR 表征也表明材料中存在 C-O、C=O 和 Mn-O 键。为了了解材料中锰的价态变化, 对 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 活化 PI 反应前后的 XPS 进行分析, 从图 5-14 (a) 和 (b) 为反应前后 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 的 O1s 的 XPS 图谱。与反应前相比, 反应后表面羟基氧从 15.26%显著增加到 30.70%, 而晶格氧的百分比从 44.84%下降到 28.29%, 该现象表明有一部分晶格氧转化为表面羟基氧。图 5-14 (c) 和 (d) 是反应前后的 Mn2p 的 XPS 图谱, 643.5 eV 处的 Mn (IV) 含量从 30.51%下降到 24.04%, Mn (II) 含量却从 3.07%增加到 9.69%。基于反应前后体系中溶液的变化和上述结果表明 MnO_2 表面 Mn 价态 (Mn (IV)、Mn (III)、Mn (III)) 转变确实存在。这是由于 $\delta\text{-MnO}_2$ 的直接氧化和催化氧化都参与了 TC 的去除。根据这些结论, 对反应机理作出如下描述。在整个降解反应过程, PI 被活化降解 TC, 这个过程伴随着 Mn 的氧化还原转化。首先, Mn (II) 与 PI 反应生成 Mn (IV) 氧化物、 IO_3^- 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 其中 Mn (IV) 以 $\text{Mn}\cdot\text{O}(\text{OH})_2$ 的形式存在^[88], 反应过程中溶液变为棕色 (式 (5-6) - (5-8))。其次是生物炭在反应过程中作为活化剂, 生物炭上的含氧官能团可以在介孔 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 体系中给电子, 是该反应的关键活性位点。材料表面的含氧官能团可以作为电子传递介质与 IO_4^- 反应释放 $\text{IO}_3^{\cdot-}$ 自由基^[89,90] (式 (5-9) - (5-10))。最后部分是 Mn 和生物炭的共同作用, 即 Mn 与 $\text{RBC-O}\cdot$ 或 $\text{RBC-OO}\cdot$ 反应, 形成 $\text{RBC-O}\cdot\text{-Mn}^{2+}$, 然后在系统中与 PI 生成 ROS。此外, 材料中部分锰物种由于团聚效应形成簇状, 说明部分 TC 不能与锰物种发生直接接触反应。然而由于生物炭的吸附作用, TC 可以被吸附到生物炭的的孔隙中, 从而与 Mn 活性物种反应。此外, Mn (III) 和 Mn (IV) 之间的转化也参与整个降解过程, 该过程由电子转移实现 (式 (5-11) - (5-12)), 最后 TC 被 ROS 降解^[91]。



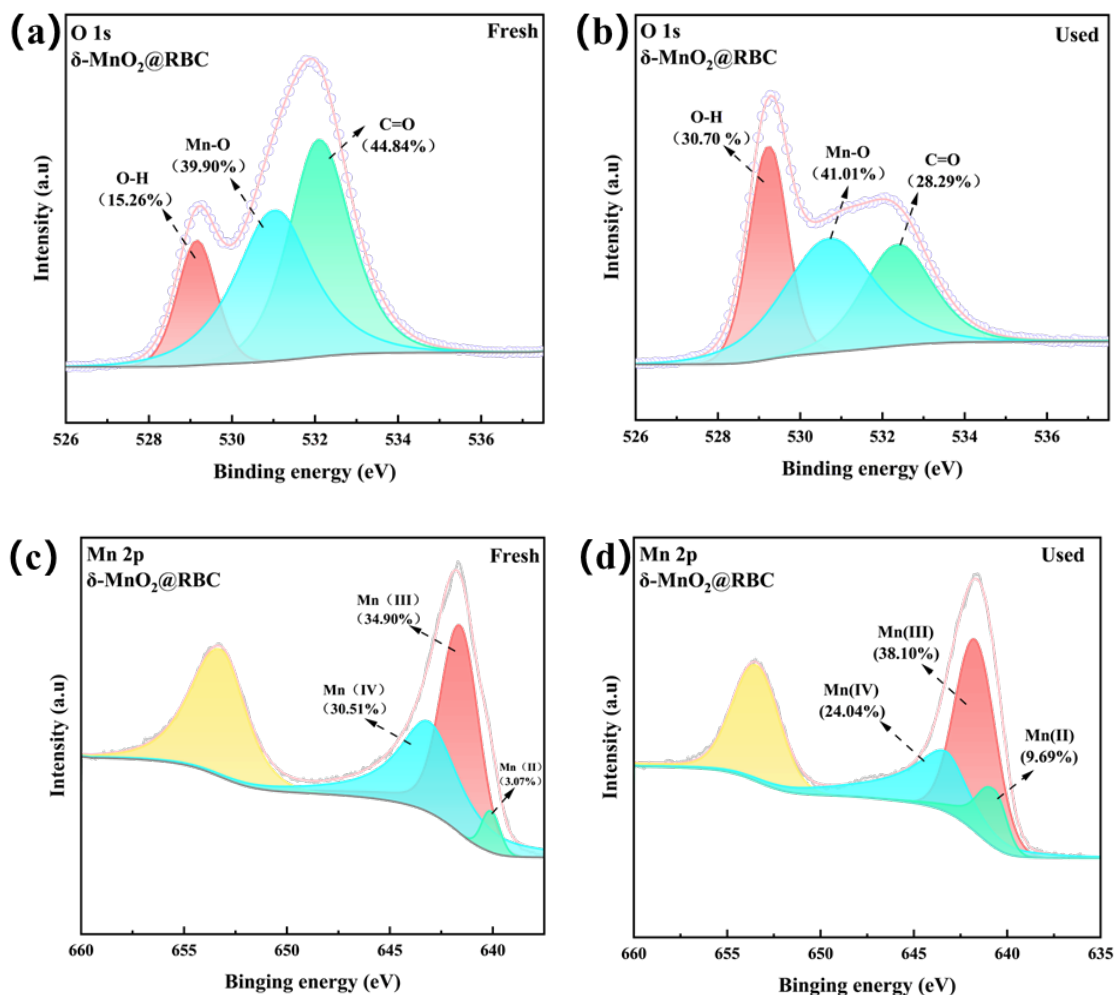
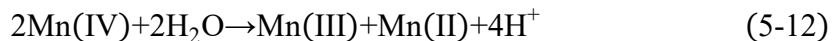
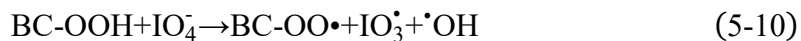

 图 5-14 降解反应前后 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ 的 XPS 谱图

 Fig.5-14 XPS spectra of $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC}$ before and after degradation reaction

5.5 本章小结

本研究通过水热法合成 4 种不同晶相的 MnO_2 负载生物炭作为催化剂，PI 作为氧化剂，构建 $\alpha\text{-}$ 、 $\beta\text{-}$ 、 $\gamma\text{-}$ 、 $\delta\text{-MnO}_2\text{@RBC/PI}$ 降解体系，并选取 TC 作为目标污染物。通过对照试验研究了不同体系对 TC 的去除性能；探究了不同条件以及阴离子存在下对 TC 降解能力的影响；还考虑了降解系统对不同污染物的

降解性能。此外，通过自由基淬灭实验和降解前后 XPS 谱图分析深入探讨了 $\text{MnO}_2@\text{RBC}$ 降解 TC 的反应机理，主要结论如下：

(1) 本章通过对照试验研究了 TC 在单独 PI, $\alpha\text{-MnO}_2@\text{RBC}/\text{PI}$ 、 $\beta\text{-MnO}_2@\text{RBC}/\text{PI}$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2@\text{RBC}/\text{PI}$ 和 $\delta\text{-MnO}_2@\text{RBC}/\text{PI}$ 中的降解效率，确定了 $\delta\text{-MnO}_2@\text{RBC}$ 的催化性能。 $\delta\text{-MnO}_2@\text{RBC}/\text{PI}$ 体系 60 min 内可以去除 92.7% 的 TC。

(2) 本章探讨了降解体系在不同条件下以及阴离子存在下对 TC 去除效率的影响。催化剂的投加量显著影响了 TC 的降解效率，受氧化剂浓度的影响较小。此外 $\delta\text{-MnO}_2@\text{RBC}/\text{PI}$ 体系在较宽的 pH 范围内 (3.0~11.0) 仍对 TC 具有较好的去除能力，当溶液 pH 为 11.0 时，对 TC 的降解效率仍有 78.2%。阴离子干扰物对 $\delta\text{-MnO}_2@\text{RBC}/\text{PI}$ 体系降解 TC 的影响较小，仅有 CO_3^{2-} 有较强的抑制作用。

(3) 本章通过自由基淬灭实验确定了 $\delta\text{-MnO}_2@\text{RBC}/\text{PI}$ 体系中的主要活性物种为 $\text{IO}_3^\cdot$ 。分析降解反应前后的 XPS 得知，主要活性位点是表面晶格氧。通过锰的价态变化表明降解过程发生了电子转移。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

本文以水稻秸秆为生物质原料,通过 KMnO_4 简单浸渍热解,成功制备锰氧化物负载生物炭 (Mn-RBC),以 CIP 为目标污染物,研究了各种环境因素对吸附实验的影响,继而确定吸附的最佳条件,并结合相关表征和吸附模型分析探究了 CIP 在 Mn-RBC 上的吸附机理。此时,发现锰氧化物存在可能会阻碍生物炭的孔隙发展,通过引入 NaOH 活化剂制备了另一种具有高比面积和孔隙结构发达的复合改性生物炭 (Mn/Na-RBC),用以去除水中的 CIP 和 TC,通过动力学模型、等温线模型和热力学分析以及吸附前后的 FTIR 和 XPS 明确了抗生素在 Mn/Na-RBC 上的吸附机理。同时,通过水热法合成了不同晶相 MnO_2 负载生物炭,构建 $\text{MnO}_2@\text{RBC/PI}$ 降解体系以去除水中 TC。对照实验中肯定了 $\delta\text{-MnO}_2@\text{RBC}$ 的催化性能。通过排除降解过程中的各因素的不利干扰,确定了催化剂和氧化剂的最佳条件,结合自由基淬灭实验和降解反应前后 XPS 分析,确定了 $\delta\text{-MnO}_2@\text{RBC/PI}$ 降解 TC 的机理。主要结论如下:

(1) 采用简单浸渍热解法制备锰氧化物负载生物炭 Mn-RBC ,一系列表征手段表明,锰氧化物被成功负载在生物炭表面,改性后生物炭具有高度石墨化结构,优异的比表面积和丰富的官能团。动力学表明 CIP 的吸附速率同时受液膜扩散和颗粒内扩散同时控制。等温模型中 Freundlich 拟合效果最好,表明吸附过程是一种非均相的多层物理化学吸附。热力学分析结果显示范德华力和氢键推动了整个吸附过程。CIP 在 Mn-RBC 上的吸附机理包括孔隙填充, $\pi\text{-}\pi$ 共轭作用,静电相互作用和氢键相互作用。

(2) 通过对稻草秸秆进行 KMnO_4 和 NaOH 有序活化制备 Mn/Na-RBC 复合改性生物炭,并表现出对 CIP 和 TC 极佳的吸附效果。 Mn/Na-RBC 对 CIP 和 TC 具有出色的吸附能力,最高可达 32.25 mg/g 和 33.69 mg/g ,这主要归功于其巨大的比表面积 ($154.12\text{ m}^2/\text{g}^{-1}$) 和更多的有效吸附位点。与原始生物炭相比, Mn/Na-RBC 具有更高的芳香度、极性和含氧官能团。等温线、热力学和动力学数据表明,CIP 和 TC 在 Mn/Na-RBC 上的吸附是一个自发的多层物理化学吸附

过程。吸附实验和表征分析的结果证明，主要的吸附机制包括孔隙填充、静电作用、 π - π 共轭、 n - π 相互作用、H 键和表面络合。

(3) 采用不同晶相二氧化锰负载生物炭活化高碘酸盐降解四环素，在不同晶相二氧化锰负载生物炭中， δ - MnO_2 @RBC 对 PI 的催化效率最高。在初始 pH 条件下表现出优异的降解能力，在 60 min 去除了 92.7%浓度为 100 mg/L 的 TC。此外，催化剂投加量与降解性能之间存在显著的相关性。同时在不同阴离子干扰下对 δ - MnO_2 @RBC/PI 体系的影响不大，仅有 CO_3^{2-} 轻微抑制反应过程。自由基淬灭实验和反应前后 XPS 分析结果推断， $\text{IO}_3^\cdot$ 是体系中降解四环素的主要活性物质降解过程伴随着 Mn (IV) 电子转移。

6.2 展望

(1) 本文用于吸附去除水中抗生素的两种改性生物炭的 KMnO_4 的浓度均为 0.1M，为了进一步探究改性中 KMnO_4 的影响，可以制备改性剂与生物炭之间不同比例进行研究。

(2) 本文只选择了典型的人用抗生素 CIP 和兽用抗生素 TC 作为目标污染物进行研究，为了进一步探究三种生物炭的性能，可以选取实际废水进行研究。但实际废水成分复杂，因此对于应用到实际水体仍然存在一定难度。

参考文献

- [1] Jameel Y, Valle D, Kay P. Spatial variation in the detection rates of frequently studied pharmaceuticals in Asian, European and North American rivers [J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 724.
- [2] Rodriguez-Narvaez O M, Peralta-Hernandez J M, Goonetilleke A, et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323: 361-80.
- [3] Gomes I B, Maillard J-Y, Simões L C, et al. Emerging contaminants affect the microbiome of water systems—strategies for their mitigation [J]. *npj Clean Water*, 2020, 3(1).
- [4] Hassani A, Khataee A, Karaca S, et al. Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 35: 251-62.
- [5] Ahamad T, Naushad M, Al-Shahrani T, et al. Preparation of chitosan based magnetic nanocomposite for tetracycline adsorption: Kinetic and thermodynamic studies [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 147: 258-67.
- [6] 杨其帆, 臧金鑫, 付朝伟, 等. 中国典型区域水环境中抗生素的污染情况 [J]. *职业与健康*, 2022, 38(09): 1291-6.
- [7] Danner M C, Robertson A, Behrends V, et al. Antibiotic pollution in surface fresh waters: Occurrence and effects [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 664: 793-804.
- [8] Zhang Q-Q, Ying G-G, Pan C-G, et al. Comprehensive Evaluation of Antibiotics Emission and Fate in the River Basins of China: Source Analysis, Multimedia Modeling, and Linkage to Bacterial Resistance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6772-82.
- [9] Mompelat S, Le Bot B, Thomas O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water [J]. *Environment*

- International, 2009, 35(5): 803-14.
- [10] Rodriguez-Mozaz S, Chamorro S, Marti E, et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river [J]. Water Research, 2015, 69: 234-42.
- [11] Östman M, Lindberg R H, Fick J, et al. Screening of biocides, metals and antibiotics in Swedish sewage sludge and wastewater [J]. Water Research, 2017, 115: 318-28.
- [12] Sharma V K, Johnson N, Cizmas L, et al. A review of the influence of treatment strategies on antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes [J]. Chemosphere, 2016, 150: 702-14.
- [13] Akram F, Imtiaz M, Haq I u. Emergent crisis of antibiotic resistance: A silent pandemic threat to 21st century [J]. Microbial Pathogenesis, 2023, 174.
- [14] Xiang Y, Xu Z, Wei Y, et al. Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal: Mechanisms and influencing factors [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 237: 128-38.
- [15] Danner M-C, Robertson A, Behrends V, et al. Antibiotic pollution in surface fresh waters: Occurrence and effects [J]. Science of The Total Environment, 2019, 664: 793-804.
- [16] Qalyoubi L, Al-Othman A, Al-Asheh S. Removal of ciprofloxacin antibiotic pollutants from wastewater using nano-composite adsorptive membranes [J]. Environmental Research, 2022, 215(Pt 1): 114182.
- [17] Qian M, Yang L, Chen X, et al. The treatment of veterinary antibiotics in swine wastewater by biodegradation and Fenton-like oxidation [J]. Science of The Total Environment, 2020, 710.
- [18] Bueno I, He H, Kinsley A C, et al. Biodegradation, photolysis, and sorption of antibiotics in aquatic environments: A scoping review [J]. Science of The Total Environment, 2023, 897.
- [19] Sousa É, Rocha L, Jaria G, et al. Optimizing microwave-assisted production of waste-based activated carbons for the removal of antibiotics from water [J]. Science of The Total Environment, 2021, 752.

- [20] Zuo W, Wang S, Zhou Y, et al. Conditional remediation performance of wheat straw biochar on three typical Cd-contaminated soils [J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 863.
- [21] Du L, Ahmad S, Liu L, et al. A review of antibiotics and antibiotic resistance genes (ARGs) adsorption by biochar and modified biochar in water [J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 858.
- [22] Anuar N F, Iskandar Shah D R S, Ramli F F, et al. The removal of antibiotics in water by chemically modified carbonaceous adsorbents from biomass: A systematic review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 401.
- [23] Qiu B, Shao Q, Shi J, et al. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 300.
- [24] Li N, He M, Lu X, et al. Municipal solid waste derived biochars for wastewater treatment: Production, properties and applications [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022, 177.
- [25] Fang Q, Ye S, Yang H, et al. Application of layered double hydroxide-biochar composites in wastewater treatment: Recent trends, modification strategies, and outlook [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420.
- [26] Ma Y, Li M, Li P, et al. Hydrothermal synthesis of magnetic sludge biochar for tetracycline and ciprofloxacin adsorptive removal [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 319: 124199.
- [27] Du L, Ahmad S, Liu L, et al. A review of antibiotics and antibiotic resistance genes (ARGs) adsorption by biochar and modified biochar in water [J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 858(Pt 2): 159815.
- [28] Oladipo A A, Ifebajo A O. Highly efficient magnetic chicken bone biochar for removal of tetracycline and fluorescent dye from wastewater: Two-stage adsorber analysis [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 209: 9-16.
- [29] Han W, Wang H, Xia K, et al. Superior nitrogen-doped activated carbon materials for water cleaning and energy storing prepared from renewable leather wastes [J]. *Environment International*, 2020, 142.

- [30] Jellali S, Khiari B, Usman M, et al. Sludge-derived biochars: A review on the influence of synthesis conditions on pollutants removal efficiency from wastewaters [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 144.
- [31] Lee C, Yoon J. Application of photoactivated periodate to the decolorization of reactive dye: reaction parameters and mechanism [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 165(1-3): 35-41.
- [32] Shah S N A, Li H, Lin J-M. Enhancement of periodate-hydrogen peroxide chemiluminescence by nitrogen doped carbon dots and its application for the determination of pyrogallol and gallic acid [J]. *Talanta*, 2016, 153: 23-30.
- [33] Lee H, Yoo H-Y, Choi J, et al. Oxidizing Capacity of Periodate Activated with Iron-Based Bimetallic Nanoparticles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(14): 8086-93.
- [34] Li R, Wang J, Wu H, et al. Periodate activation for degradation of organic contaminants: Processes, performance and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 292.
- [35] Sukhatskiy Y, Shepida M, Sozanskyi M, et al. Periodate-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 304.
- [36] Zhang X, Kamali M, Uleners T, et al. UV/TiO₂/periodate system for the degradation of organic pollutants – Kinetics, mechanisms and toxicity study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 449.
- [37] 徐亦琪, 章钰, 苏晗, 等. UV-LED 联合高碘酸盐高效降解废水中染料的技术探究 [J]. *能源环境保护*, 2023, 37(04): 91-9.
- [38] He L, Yang S, Shen S, et al. Novel insights into the mechanism of periodate activation by heterogeneous ultrasonic-enhanced sludge biochar: Relevance for efficient degradation of levofloxacin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 434.
- [39] Zhuo S-N, Zhang W, Ren H-Y, et al. Highly efficient degradation of acetaminophen via nano zero-valent iron biochar with periodate system at low temperature [J]. *Bioresource Technology*, 2024, 395.

- [40] Zhao J, Chen J, Wang Q, et al. Activation of periodate by biocarbon-supported multiple modified nanoscale iron for the degradation of bisphenol A in high-temperature aqueous solution [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024.
- [41] Wang Q, Zeng H, Liang Y, et al. Degradation of bisphenol AF in water by periodate activation with FeS (mackinawite) and the role of sulfur species in the generation of sulfate radicals [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407.
- [42] Fang G, Li J, Zhang C, et al. Periodate activated by manganese oxide/biochar composites for antibiotic degradation in aqueous system: Combined effects of active manganese species and biochar [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 300.
- [43] Hu J, Gong H, Liu X, et al. Target-prepared sludge biochar-derived synergistic Mn and N/O induces high-performance periodate activation for reactive iodine radicals generation towards ofloxacin degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 460.
- [44] Gao Y, You K, Fu J, et al. Manganese Modified Activated Alumina through Impregnation for Enhanced Adsorption Capacity of Fluoride Ions [J]. *Water*, 2022, 14(17).
- [45] 侯冬梅, 张兰, 李春成, 等. 壳聚糖-生物铁锰氧化物去除水体中锑的性能及机理研究 [J]. *生态环境学报*, 2023, 32(10): 1842-53.
- [46] Shen Q, Wang Z, Yu Q, et al. Removal of tetracycline from an aqueous solution using manganese dioxide modified biochar derived from Chinese herbal medicine residues [J]. *Environmental Research*, 2020, 183.
- [47] Ma L, Liu W, Liu B, et al. Removal of methylene blue by acrylic polymer adsorbents loaded with magnetic iron manganese oxides: Synthesis, characterization, and adsorption mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2024, 346.
- [48] 李广英, 杜敏洁, 谈成英, 等. 锰铁氧体活化 PMS 降解双酚 A 的过程机制 [J]. *环境工程学报*, 2021, 15(09): 2952-62.
- [49] Du J, Xiao G, Xi Y, et al. Periodate activation with manganese oxides for sulfanilamide degradation [J]. *Water Research*, 2020, 169.
- [50] Yang L, Yang F, Zhang H, et al. Insight into the electron transfer regime of

- p periodate activation on MnO
- ₂
- : The critical role of surface Mn(IV) [J].
- Journal of Hazardous Materials*
- , 2023, 454.
- [51] Zhu X, Liu Y, Zhou C, et al. A novel porous carbon derived from hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline [J]. *Carbon*, 2014, 77: 627-36.
- [52] Yin G, Song X, Tao L, et al. Novel Fe-Mn binary oxide-biochar as an adsorbent for removing Cd(II) from aqueous solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389.
- [53] Xu J, Zhang Y, Li B, et al. Improved adsorption properties of tetracycline on KOH/KMnO₄ modified biochar derived from wheat straw [J]. *Chemosphere*, 2022, 296: 133981.
- [54] Rajapaksha A U, Vithanage M, Zhang M, et al. Pyrolysis condition affected sulfamethazine sorption by tea waste biochars [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 166: 303-8.
- [55] Wu Z, Chen X, Yuan B, et al. A facile foaming-polymerization strategy to prepare 3D MnO₂ modified biochar-based porous hydrogels for efficient removal of Cd(II) and Pb(II) [J]. *Chemosphere*, 2020, 239.
- [56] Wang Y, Wei W, Lin Y, et al. Assembly of SPS/MgSi assisted by dopamine with excellent removal performance for ciprofloxacin [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 94: 111-8.
- [57] Xiao X, Chen B, Zhu L. Transformation, Morphology, and Dissolution of Silicon and Carbon in Rice Straw-Derived Biochars under Different Pyrolytic Temperatures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(6): 3411-9.
- [58] Yang W, Feng T, Flury M, et al. Effect of sulfamethazine on surface characteristics of biochar colloids and its implications for transport in porous media [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 256.
- [59] Qu K, Huang L, Hu S, et al. TiO₂ supported on rice straw biochar as an adsorptive and photocatalytic composite for the efficient removal of ciprofloxacin in aqueous matrices [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(2).
- [60] Zhu Y, Fan W, Feng W, et al. Removal of EDTA-Cu(II) from Water Using

- Synergistic Fenton Reaction-Assisted Adsorption by Nanomanganese Oxide-Modified Biochar: Performance and Mechanistic Analysis [J]. ACS ES&T Water, 2021, 1(5): 1302-12.
- [61] Zhang Y, Li A, Liu L, et al. Enhanced remediation of cadmium-polluted soil and water using facilely prepared MnO₂-coated rice husk biomass [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 457.
- [62] Chen D, Wang X, Wang X, et al. The mechanism of cadmium sorption by sulphur-modified wheat straw biochar and its application cadmium-contaminated soil [J]. Science of The Total Environment, 2020, 714.
- [63] Zhang Y, Wan Y, Zheng Y, et al. Potassium permanganate modification of hydrochar enhances sorption of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) [J]. Bioresource Technology, 2023, 386.
- [64] Zheng D, Wu M, Zheng E, et al. Parallel adsorption of low concentrated ciprofloxacin by a CoFe-LDH modified sludge biochar [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(5).
- [65] Tang Y, Chen Q, Li W, et al. Engineering magnetic N-doped porous carbon with super-high ciprofloxacin adsorption capacity and wide pH adaptability [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 388: 122059.
- [66] Zhang X, Li Y, Wu M, et al. Enhanced adsorption of tetracycline by an iron and manganese oxides loaded biochar: Kinetics, mechanism and column adsorption [J]. Bioresource Technology, 2021, 320(Pt A): 124264.
- [67] Tang L, Yu J, Pang Y, et al. Sustainable efficient adsorbent: Alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 336: 160-9.
- [68] Hu Y, Zhu Y, Zhang Y, et al. An efficient adsorbent: Simultaneous activated and magnetic ZnO doped biochar derived from camphor leaves for ciprofloxacin adsorption [J]. Bioresource Technology, 2019, 288: 121511.
- [69] Lin R, Liang Z, Yang C, et al. Selective adsorption of organic pigments on inorganically modified mesoporous biochar and its mechanism based on molecular structure [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 573:

21-30.

- [70] Biswas B, Balla P, Krishna B B, et al. Physiochemical characteristics of biochar derived from pyrolysis of rice straw under different temperatures [J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2022.
- [71] Yang X, Xu G, Yu H, et al. Preparation of ferric-activated sludge-based adsorbent from biological sludge for tetracycline removal [J]. Bioresource Technology, 2016, 211: 566-73.
- [72] Liu H, Xu G, Li G. Preparation of porous biochar based on pharmaceutical sludge activated by NaOH and its application in the adsorption of tetracycline [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 587: 271-8.
- [73] Yin K, Wang J, Tian X, et al. Effect of biochar-derived dissolved organic matter on tetracycline sorption by KMnO₄-modified biochar [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 474.
- [74] Sun Y, Li H, Li G, et al. Characterization and ciprofloxacin adsorption properties of activated carbons prepared from biomass wastes by H₃PO₄ activation [J]. Bioresource Technology, 2016, 217: 239-44.
- [75] Ma Y, Wu L, Li P, et al. A novel, efficient and sustainable magnetic sludge biochar modified by graphene oxide for environmental concentration imidacloprid removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 407.
- [76] Azzam A B, Tokhy Y A, El Dars F M, et al. Construction of porous biochar decorated with NiS for the removal of ciprofloxacin antibiotic from pharmaceutical wastewaters [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 49.
- [77] Zhang X, Zhang Y, Ngo H H, et al. Characterization and sulfonamide antibiotics adsorption capacity of spent coffee grounds based biochar and hydrochar [J]. Science of The Total Environment, 2020, 716: 137015.
- [78] Lyubchik S, Lygina E, Lyubchyk A, et al. The Kinetic Parameters Evaluation for the Adsorption Processes at “Liquid–Solid” Interface [M]. Electrokinetics Across Disciplines and Continents. 2016: 81-109.
- [79] Atugoda T, Gunawardane C, Ahmad M, et al. Mechanistic interaction of

- ciprofloxacin on zeolite modified seaweed (*Sargassum crassifolium*) derived biochar: Kinetics, isotherm and thermodynamics [J]. *Chemosphere*, 2021, 281: 130676.
- [80] Zhang H, Khanal S K, Jia Y, et al. Fundamental insights into ciprofloxacin adsorption by sulfate-reducing bacteria sludge: Mechanisms and thermodynamics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378.
- [81] Che H, Wei G, Fan Z, et al. Super facile one-step synthesis of sugarcane bagasse derived N-doped porous biochar for adsorption of ciprofloxacin [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 335.
- [82] Zhang X, Chu Y, Zhang H, et al. A mechanistic study on removal efficiency of four antibiotics by animal and plant origin precursors-derived biochars [J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 772: 145468.
- [83] Wang C, Wang H. Pb(II) sorption from aqueous solution by novel biochar loaded with nano-particles [J]. *Chemosphere*, 2018, 192: 1-4.
- [84] Du J, Tang S, Faheem, et al. Insights into periodate oxidation of bisphenol A mediated by manganese [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 1034-9.
- [85] Li X, Liu X, Lin C, et al. Enhanced activation of periodate by iodine-doped granular activated carbon for organic contaminant degradation [J]. *Chemosphere*, 2017, 181: 609-18.
- [86] Li J, Yang T, Zeng G, et al. Ozone- and Hydroxyl Radical-Induced Degradation of Micropollutants in a Novel UVA-LED-Activated Periodate Advanced Oxidation Process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(47): 18607-16.
- [87] Zong Y, Zhang H, Shao Y, et al. Surface-mediated periodate activation by nano zero-valent iron for the enhanced abatement of organic contaminants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423.
- [88] Wang M, Tan W, Feng X, et al. One-step synthesis of sea urchin-like α - MnO_2 using KIO_4 as the oxidant and its oxidation of arsenite [J]. *Materials Letters*, 2012, 77: 60-2.
- [89] Dai L, Lu Q, Zhou H, et al. Tuning oxygenated functional groups on biochar

- for water pollution control: A critical review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 420.
- [90] He L, Lv L, Pillai S C, et al. Efficient degradation of diclofenac sodium by periodate activation using Fe/Cu bimetallic modified sewage sludge biochar/UV system [J]. Science of The Total Environment, 2021, 783.
- [91] Zhang C, Tian S, Qin F, et al. Catalyst-free activation of permanganate under visible light irradiation for sulfamethazine degradation: Experiments and theoretical calculation [J]. Water Research, 2021, 194.

攻读学位期间发表的学术论文

- [1] Shuai Shao, Ming Zhang, Zhanao Lv, et al. Research on efficient removal of ciprofloxacin through sequential rice straw biochar modification via alkali activation and manganese oxides[J]. Environmental Technology & Innovation, 2024, 103611.
- [2] Ming Zhang, Shuai Shao, Penghui Li, et al. Removing Norfloxacin from Aqueous Solutions Using Biochar Derived from Waste Disposable Bamboo Chopsticks[J]. Water, 2023,15(24).
- [3] Runjuan Zhou, Ming Zhang, Shuai Shao. Optimization of target biochar for the adsorption of target heavy metal ion[J]. Scientific Reports, 2022, 12:13662.

致谢

总觉得来日方长，却不知岁月清浅。蓦然回首，思绪繁杂。

始于 2021 年金秋，终于 2024 年盛夏。终于到了提笔写下致谢的时刻，本以为如释重负，而我却沉默良久。三年前录取时的喜悦与激动依旧历历在目，短短三年时光，如白驹过隙，纵使万般不舍，但仍心存感激。

涓涓师恩，铭记于心。首先要感谢我的导师，张明教授。感谢三年前的选择，让我有幸成为他的学生。短短三年的硕士生涯中，张老师给予了太多太多的鼓励与指导，在科研方面总是无条件地支持我，其次无论在生活上、精神上亦或是学业上；他开阔了我的眼界，带我走向更高的平台，在论文写作和研究方向上的选择给予了我专业的建议。遗憾的是未能在张老师擅长的水文模拟计算方面有所成果。其次我要感谢我的师母—周润娟老师，感谢她在实验方面对我的教导和帮助，让我从实验小白一步一步成长起来。感谢两位老师让我成为了更好的自己，片纸有尽，而感激之情无尽！

有幸在安工程这个大家庭感受家的温暖，真心感谢安徽工程大学的每一位老师：吕占傲老师，洪冉老师给予我的支持和帮助！感谢课题组的大家，陈文苑师姐，张阔师兄，孙莹珂师妹，李凯鑫师弟，李鹏辉师弟，段先胜师弟。也要感谢我的同学，曾帅，汪猛，李锦程，鄢荣康以及张亮，感谢大家对我的各方面予以慷慨的帮助，陪我共同进步与成长，心存感激！

道阻且长，行则将至。我从来不曾优秀，但从来不曾放弃；感谢奋斗的每个日夜。从前种种，皆为今我，但行好事，莫问前程！花开花落万物道，聚散别离终有时，世界辽阔，希望自己依旧闪闪发光！

甲辰年春于神山口下