环境工程学报
CHINESE JOURNAL OF ENVIROMENTAL ENGINEERING
第 18 卷 第 1 期 2024 年 1 月
Vol. 18, No.1 Jan. 2024
http://www.cjee.ac.cn E-mail: cjee@rcees.ac.cn (010) 62941074
DOI 10.12030/j.cjee.202309016 中图分类号 X703 文献标识码 A

高比表面积掺氮多孔炭的制备及其对金霉素的吸附性能研究

余谟鑫[1,2,3], 黄康[1,2,3], 张振[1,2,3], 张晨[1,2,3], 王晓婷[1,3,✉]

1. 安徽工业大学化学与化工学院，马鞍山 243000；2. 中钢天源股份有限公司，马鞍山 243000；3. 马钢集团股份有限公司，马鞍山 243000

摘　要　以煤沥青为碳源，三聚氰胺为氮源，MgO 模板耦合 KOH 活化一步法热解制备具有高比表面积的掺氮多孔炭 MCC_x，其中 x 代表不同的氮源添加含量。采用比表面积及孔径分布 (BET)、扫描电子显微镜 (SEM)、傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等表征方法对 MCC_x 进行了表征分析，并考察了 MCC_x 对金霉素的吸附性能。结果表明，当煤沥青与三聚氰胺的质量比为 0.5 时，制得的 $MCC_{0.5}$ 表面富含大量孔道，且伴随堆积褶皱片层，其微孔比表面积可达到 2 042 $m^2 \cdot g^{-1}$。傅立叶变换红外光谱图表明 MCC_x 出现了芳香族化合物的 C＝N 键的伸缩振动。XPS 分析结果表明三聚氰胺的添加成功为材料引入氮元素，$MCC_{0.5}$ 吡啶 N 含量最高。Langmuir 吸附等温线模型能很好的描述 $MCC_{0.5}$ 对金霉素的吸附过程，最大理论吸附量达到 1 056 $mg \cdot g^{-1}$。

关键词　三聚氰胺；金霉素；氮掺杂；多孔炭；化学吸附

金霉素 (chlortetracycline, CTC) 是一种四环素类抗生素,化学名为氯四环素，是一种广谱抗生素[1]，作为抗生素中生产和使用量较大的一类，在全球各地水环境中被频繁检出[2]。抗生素在环境中的高残留浓度对动物和人类的健康均有危害，因此，如何高效去除这些抗生素是一个迫切需要解决的问题[3]。目前，去除抗生素的方法包括高级氧化工艺[4]、透析[5]、纳滤[6] 和吸附法[7] 等。其中，吸附法具有成本低、操作简单、可靠性高和高效益等优点[8]。高效吸附剂被认为是吸附技术中最重要的因素[9]，目前使用较多的吸附剂有纳米材料[10]、生物质吸附剂[11]、碳气凝胶[12] 等。ZHANG 等[13] 通过简单的一步傅-克反应 (friedel-craft) 反应合成了具有分级孔结构的苯并咪唑基超高交联聚合物，并将其应用于吸附水溶液中的金霉素，对金霉素的吸附容量可达到 456 $mg \cdot g^{-1}$。CHEN 等[14] 采用简单的热处理方法制备了一种具有良好吸附和催化性能的杂原子掺杂废茶叶基生物炭，他们研究了吸附促进过硫酸盐基高级氧化工艺 (PS-AOP) 对金霉素的去除效果，结果表明，所制备的废茶叶基生物炭对金霉素具有良好的吸附性能，最大吸附容量可达 627 $mg \cdot g^{-1}$。WANG 等[15] 在原始 P-BNFs 的基础上，通过钴盐溶液浸渍、熟化和退火等方法成功制备了 CoO/P-BNFs，并用于水生环境中抗生素污染物的吸附和去除。实验结果表明，初始浓度为 150 $mg \cdot L^{-1}$ 时，CoO/ P-BNFs 对金霉素的吸附量达 655 $mg \cdot g^{-1}$。活性炭由于其高效、绿色、操作简单等优势，在环境修复和污染物处理领域受到了广泛的关注。煤沥青含碳量高，在高温下具有一定的流动性，通过模板剂可以实现形貌和孔结构的定向控制。在这些已报道的材料中，有的成本较高，有的对金霉素的吸附能力较低。因此，需要研究出一种成本较低且吸附性能较好的抗生素吸附材料。

本研究使用煤沥青为碳源，三聚氰胺为氮源，MgO 为模板耦合 KOH 活化制备掺氮多孔炭，考察其对金霉素的吸附性能，并采用扫描电子显微镜 (SEM)、比表面积及孔径分布 (BET)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等表征方法对多孔炭进行表征，阐明吸附机理。

收稿日期：2023-09-05；**录用日期**：2023-12-05

基金项目：安徽省博士后科研项目资助 (2021B547)；安徽省高校自然科学研究项目 (KJ2021A0399)

第一作者：余谟鑫 (1978—)，男，博士，副教授，yumoxin2005@aliyun.com；✉**通信作者**：王晓婷 (1979—)，女，博士，副教授，pingguo2911@sina.com

环境工程学报版权所有

1　材料与方法

1.1　实验原料

三聚氰胺、金霉素、盐酸、氢氧化钾、氧化镁 (阿拉丁试剂有限公司)，所用试剂均为分析纯；煤沥青 (马钢集团有限公司)；去离子水 (安徽工业大学实验中心)。

1.2　实验装置

GSL-1600X 型高温真空管式炉 (合肥科晶材料技术有限公司)；Nanosem 430 型扫描电子显微镜 (SEM，美国 FEI 公司)；3H-2000PS1 型自动氮气吸附仪 (BET，贝士德仪器科技 (北京) 有限公司)；Nicolet iS 50 型傅立叶红外光谱仪 (FTIR，美国 Thermo ESCALAB 公司)；ESCALAB25 型 X-射线光电子能谱 (XPS，美国 Thermo ESCALAB 公司)；Zetasizer Nano ZS90 型 ZETA 电位仪 (日本 JEOL 公司)。

1.3　实验方法

将煤沥青块用电动破碎机研磨至可过 100 目筛的粉末，按照质量比为 1:5(煤沥青:氧化镁)、1:7.5(煤沥青:氢氧化钾)、1∶0.5、1∶2、1∶4(煤沥青∶三聚氰胺) 的比例将氧化镁与氢氧化钾和三聚氰胺加入研磨机并一同破碎混合均匀，将混合均匀的原料放入瓷舟中，将其放于高温真空管式炉中，通入流速为 30 mL·min^{-1} 的氮气作为升温气氛，以 5 ℃·min^{-1} 的升温速率从室温升温到 800 ℃，保温 60 min，然后冷却至室温，取出瓷舟中的炭材料，加入盛有蒸馏水的烧杯中，并少量多次加入适量盐酸溶液，搅拌 16 h 后，用去离子水抽滤炭材料直至滤出液 pH 到 7 左右，收集炭材料并置于烘箱 100 ℃ 干燥 6 h，冷却后过 100 目筛，得到的煤沥青基炭材料记为 MCC$_x$，其中 x 代表三聚氰胺与煤沥青的质量比。

1.4　吸附等温线的测定

在 50 mL 不同初始质量浓度 (25~350 mg·L^{-1}) 的金霉素溶液中分别加入 10 mg 的 MCC$_x$，放入气浴恒温振荡器中以 160 r·min^{-1} 振荡 24 h 后，使用紫外分光分度计测试吸附后金霉素溶液的浓度，画出 MCC$_x$ 吸附等温线。MCC$_x$ 对金霉素的吸附量[16] q_t 根据式 (1) 进行计算。

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

式中: q_t 为 t 时吸附剂已吸附的吸附质的量，mg·g^{-1}；C_0 为吸附质的初始质量浓度，mg·L^{-1}；C_t 为 t 时吸附质的质量浓度，mg·L^{-1}；V 为吸附质溶液的体积，mL；m 为吸附剂的质量，mg。

吸附等温线是用来评估吸附量和平衡浓度之间关系的有效方法，Langmuir 等温线 (式 (2)) 是一种理想情况下的吸附模型[17]，假设表面完全光滑，吸附在进行在单分子层，且分子间不产生相互作用，各吸附位点的结合能无差异，每个位点被占据后，不能继续吸附。Freundlich 等温线[18] 用来描述吸附剂和吸附质表面浓度关系的经验公式 (式 (3))，适用于多分子层的吸附应用和粗糙的表面。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \tag{2}$$

式中：q_e 为吸附反应达到平衡时的吸附容量，mg·g^{-1}；q_m 为 Langmuir 模型计算出的最大吸附容量，mg·g^{-1}；K_L 为 Langmuir 等温线常数，L·mg^{-1}。

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n}\log C_e \tag{3}$$

式中：q_e 为单位吸附剂吸附金霉素的最大容量，mg·g^{-1}；K_F 为 Freundlich 等温线常数，(mg)$^{1-n}$·g^{-1}L^n；$1/n$ 为吸附强度的量度。

1.5　吸附动力学的测定

在室温条件下，在质量浓度为 100 mg·L^{-1} 的金霉素溶液中添加 10 mg 的 MCC$_x$，将其放入气浴恒温振荡器 (160 r·min^{-1}) 中，每隔一段时间进行取样，使用紫外分光光度计测试吸附后金霉素溶液的浓度。通过准二级动力学模型 (式 (4))[19] 探究煤沥青基掺氮多孔炭对水中金霉素的吸附的动力学过程。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{4}$$

式中：q_t 为吸附反应在 t 时的吸附容量，mg·g^{-1}；q_e 为达到平衡吸附时的最大吸附容量，mg·g^{-1}；t 为吸附剂

环境工程学报版权所有

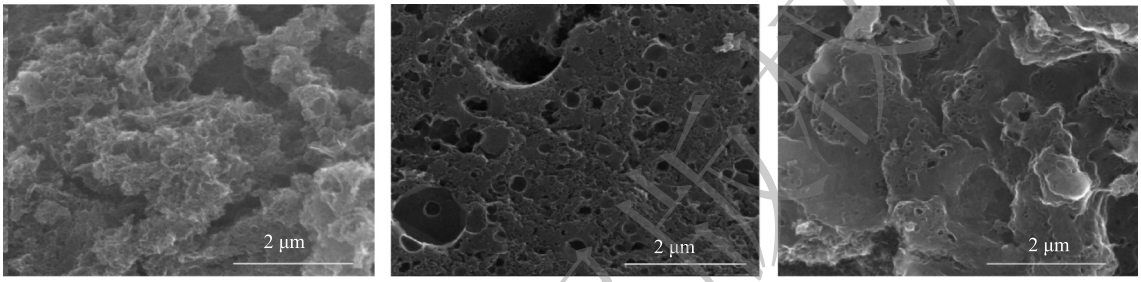
与溶液的接触时间，min；K_2 为准二级动力学吸附模型常数，g·(mg·min)$^{-1}$。

吸附动力学可以用来探究吸附剂使用过程中不同因素对吸附速率的影响。吸附速率是判断吸附剂性能的重要指标，因此，吸附动力学的研究可获得吸附平衡时间且可探索吸附过程中速率的决定步骤[20]。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 是 $MCC_{0.5}$、$MCC_{2.0}$、$MCC_{4.0}$ 的扫描电镜图。由图 1 可知，$MCC_{0.5}$ 表面呈现多处褶皱和孔隙结构，$MCC_{2.0}$ 表面为较平整的坑和孔结构，没有褶皱的片层状结构。$MCC_{4.0}$ 表面少见有孔道结构，多为块状结构堆积，很有可能是孔道被较多的三聚氰胺堵塞，使得其孔道结构不如 $MCC_{0.5}$ 和 $MCC_{2.0}$ 明显。上述结果表明，即使在相同的活化程度下，不同的氮源添加量会使得材料的物理结构差异较大。



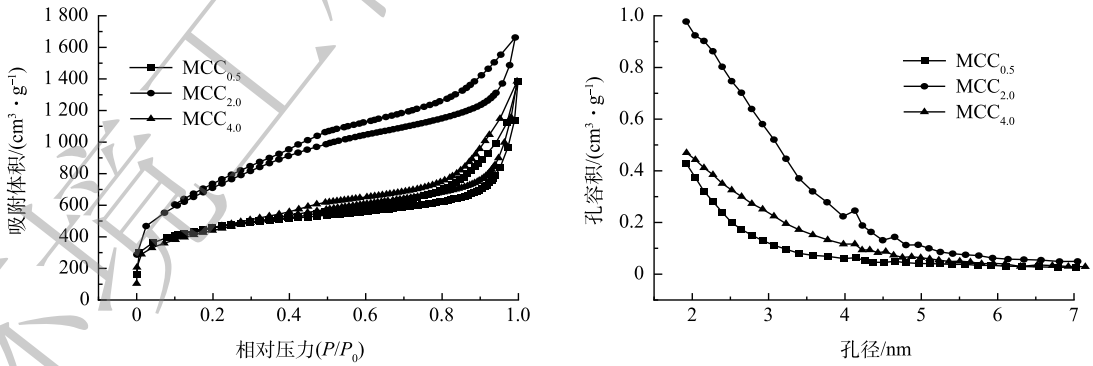
(a) $MCC_{0.5}$ (b) $MCC_{2.0}$ (c) $MCC_{4.0}$

图 1 $MCC_{0.5}$、$MCC_{2.0}$、$MCC_{4.0}$ 的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of $MCC_{0.5}$, $MCC_{2.0}$ and $MCC_{4.0}$

2.2 BET 分析

图 2 为 MCC_x 的氮气吸脱附曲线和孔径分布图。可见，在较低的相对压力下，3 种吸附材料吸附量均有快速提升，这种现象的出现是由于大量的微孔导致的。当相对分压为 0.1~0.3 时，吸附量缓慢上升，说明有小于 3.5 nm 的中孔；当相对压力为 0.4~1.0 时，出现较明显的滞后环，表明有大量的中孔存在，其均为 IV 型吸附等温线。$MCC_{0.5}$ 在相对压力为 0.1~0.5 时的曲线斜率比 $MCC_{2.0}$ 和 $MCC_{4.0}$ 更陡，说明其微孔含量明显更高。由孔径分布图可以看出 MCC_x 的孔径分布 (由 BJH 法计算)，可见 MCC_x 的孔径 (1.8~7 nm) 分布较宽，表明 MCC_x 具有分层多孔结构。



(a) N_2吸脱附曲线 (b) 孔径分布图

图 2 MCC_x 的 N_2 吸脱附曲线及孔径分布图

Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of MCC_x

由 BET 方程计算得 3 种材料的比表面积及孔结构参数 (表 1)。其中 $MCC_{0.5}$ 比表面积最大，达 2 574 $m^2·g^{-1}$，其中，微孔部分比表面积 2 042 $m^2·g^{-1}$，表明该材料的微孔对比表面积贡献较大，$MCC_{2.0}$ 和 $MCC_{4.0}$ 比表面积分别为 1 519 $m^2·g^{-1}$ 和 1 510 $m^2·g^{-1}$，微孔容量明显小于 $MCC_{0.5}$。

环境工程学报版权所有

2.3　XPS 分析

图 3 为 $MCC_{0.5}$、$MCC_{2.0}$、$MCC_{4.0}$ 的 XPS 全谱图及 O1s、N1s 的分峰拟合图。由图 3(a) 可知，C1s、N1s、O1s 的峰均出现，说明三聚氰胺的添加成功为材料引入氮元素。此外，没有其他杂质元素的峰出现，说明所制备的碳材料较纯净。

为了探究材料元素含量对吸附性能的影响，对 O 和 N 元素进行了拟合分析，表 2 和表 3 中列出了元素含量分析结果。3 种材料均在同一温度活化，除添加的氮源含量不同，无其他区别。O1s 图中，结合能位于 531.87、533.13、534.13 eV 分别对应于—C=O、—C—O、—OH。从实验结果来看，$MCC_{0.5}$ 的—C=O 和—OH 含量最多，—C=O 提供的孤对电子具有结合共轭分子金霉素的能力，—OH 可以与金霉素分子形成分子间氢键，有利于多层吸附的进行。MCC_x 的 N1s 分峰图谱，可分峰为 4 个键能的峰，分别为 398.43、399.99、401.21、404.40 eV，分别对应吡啶氮、N—H、吡咯氮和季胺中 C—N^+。在 3 种材料中，$MCC_{0.5}$ 中吡啶 N 含量最高，吡啶 N 作为活性官能团，有利于材料的吸附性能。

表 1　MCC_x 比表面积和孔结构参数

Table 1　Specific surface area and pore structure parameters of MCC_x

样品	D_{ap}/nm	S_{BET}/($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{mic}/($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_t/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{mic}/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
$MCC_{0.5}$	3.99	2 574	2 042	2.57	1.09
$MCC_{2.0}$	5.64	1 519	1 156	2.14	0.68
$MCC_{4.0}$	5.68	1 510	1 175	2.15	0.71

注：表中D_{ap}为平均孔径，S_{BET}为比表面积，S_{mic}为微孔比表面积，V_t为总孔容，V_{mic}为微孔总孔容

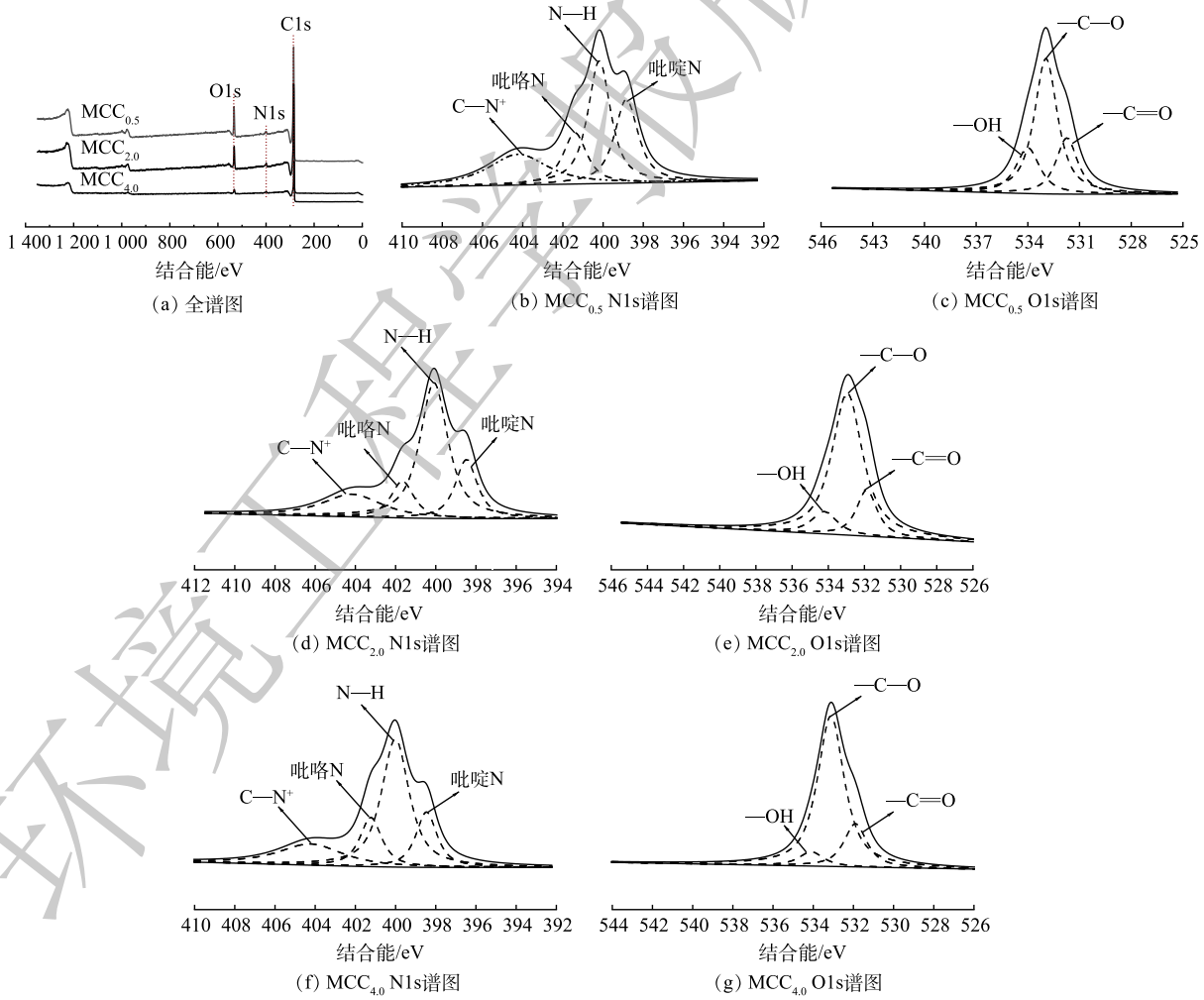


图 3　MCC_x 的 XPS 全谱图

Fig. 3　XPS spectra of MCC_x

环境工程学报版权所有

表 2 XPS 分析元素摩尔分数

Table 2 Mole fractions of elements obtained by XPS analysis

样品	C1s/%	O1s/%	N1s/%
$MCC_{0.5}$	89.84	7.61	2.55
$MCC_{2.0}$	89.36	6.19	4.45
$MCC_{4.0}$	88.59	9.01	2.4

表 3 XPS 分析中 O1s 和 N1s 谱图的官能团摩尔分数

Table 3 Functional group mole fractions of O1s spectra and N1s spectra in XPS analysis %

样品	-OH	C═O	C—O	氧化 N	石墨 N	吡咯 N	吡啶 N
$MCC_{0.5}$	0.20	0.22	0.58	0.23	0.16	0.36	0.25
$MCC_{2.0}$	0.10	0.16	0.74	0.18	0.13	0.52	0.18
$MCC_{4.0}$	0.07	0.18	0.75	0.19	0.15	0.49	0.16

2.4 FTIR 分析

图 4 是 $MCC_{0.5}$、$MCC_{2.0}$ 和 $MCC_{4.0}$ 的傅立叶红外光谱图。在 3 300~3 500 cm^{-1} 处的宽吸收带可归因于—OH 的伸缩振动，峰值 2 800~3 000 cm^{-1} 的弱、宽带峰是由脂肪基团的—CH 的伸缩振动引起的[21]，在 1 580 cm^{-1} 附近的吸收峰对应于芳香环 C═C 键的伸缩振动。MCC_x 在 1 476 cm^{-1} 附近出现的特征峰意味着三聚氰胺掺杂带来芳香族化合物的 C═N 键的拉伸振动。通过三聚氰胺进行氮掺杂对炭材料成功进行了修饰，有利于金霉素分子被 π—π 静电吸引在 MCC_x 的表面。

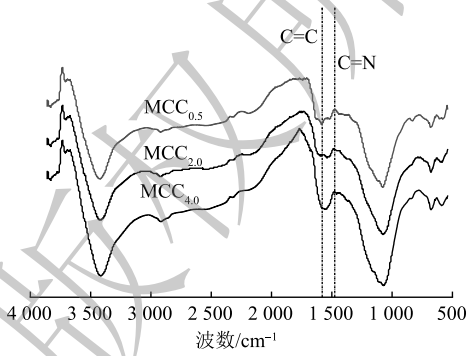
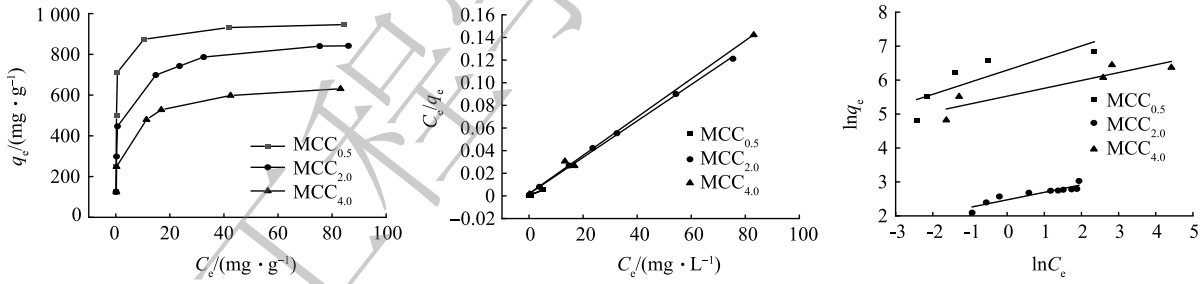


图 4 MCC_x 的傅立叶红外光谱图

Fig. 4 Fourier transform infrared spectra of MCC_x

2.5 吸附等温线

图 5(a)~(c) 为 MCC_x 对金霉素的吸附等温线、Langmuir 拟合和 Freundlich 拟合结果。从图 5(a) 可以看出，3 种碳材料对金霉素都有着较强的吸附能力。从表 4 中 Langmuir 和 Freundlich 模型的拟合参数可知，Langmuir 模型拟合效果优于 Freundlich 模型。Langmuir 吸附模型拟合的相关性系数 (R) 皆大于 0. 995，说



(a) 吸附等温线 (b) Langmuir拟合 (c) Freundlich拟合

图 5 MCC_x 吸附金霉素的等温线、Langmuir 拟合和 Freundlich 拟合

Fig. 5 The adsorption isotherm of CTC onto MCC_x, Langmuir fitting and Freundlich fitting

明 MCC_x 对金霉素主要为单分子层吸附， 即吸附以化学吸附为主，也存在层间扩散的多分子层吸附。 $MCC_{0.5}$ 对金霉素的吸附容量最高可达 1 056 $mg \cdot g^{-1}$，明显高于 $MCC_{2.0}$ 的 814 $mg \cdot g^{-1}$ 和 $MCC_{4.0}$ 的 597 $mg \cdot g^{-1}$ 的最大吸附容量，这是材料孔隙结构、表面化学、原子掺杂等方面的差异导致的。综合 BET 测试结果可知，$MCC_{0.5}$ 的比表面积和微孔数量最高，这是金霉素分子接触并吸附在材料上的有利条件，由于金霉素分子可进入微孔孔道，微孔孔容较高也有利于材料的吸附进程进行，此外，

表 4 CTC 在 MCC_x 上吸附的 Langmuir 和 Freundlich 拟合参数

Table 4 Parameters of Langmuir and Freundlich model fitting CTC adsorption onto MCC_x

样品	Langmuir模型			Freundlich模型		
	q_m	K_L /(L·mg^{-1})	R^2	1/n	K_F/((mg)$^{1-n}$·g^{-1}L^n)	R^2
$MCC_{0.5}$	1 056	2.51	0.99	0.16	449	0.69
$MCC_{2.0}$	814	0.86	0.99	0.15	655	0.85
$MCC_{4.0}$	597	0.83	0.99	0.17	375	0.84

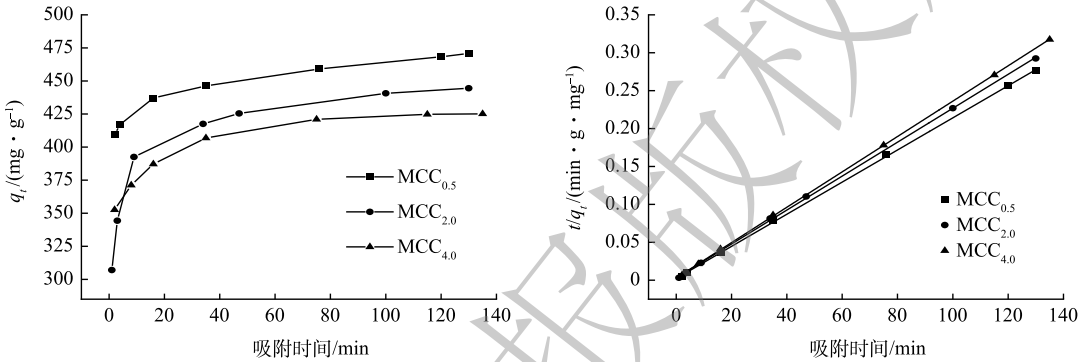
环境工程学报版权所有

$MCC_{0.5}$ 表面含有较多的吡啶 N 官能团，也有利于吸附的进行。

2.6　吸附动力学

图 6 是 3 种吸附剂对金霉素的吸附动力学曲线 (a) 和拟二级模型拟合图 (b)。金霉素水溶液的初始质量浓度 (C_0) 为 100 mg·L^{-1}。从图 6(a) 能够看出，在前 10 min 时，3 种不同形貌的吸附剂 ($MCC_{0.5}$，$MCC_{2.0}$，$MCC_{4.0}$) 对金霉素的吸附速率都很高。这是由于吸附刚开始时，金霉素在吸附剂孔道、表面的浓度梯度引起的，此时推动力最大。随着吸附的进行，吸附剂活性位点逐渐减少，同时，剩余溶液中的浓度驱动力也降低，导致 3 种吸附剂的吸附速率逐渐降低。3 种材料中 $MCC_{0.5}$ 的平衡吸附量更大，$MCC_{2.0}$ 和 $MCC_{4.0}$ 吸附效果稍弱于 $MCC_{0.5}$。

表 5 列出了根据准二级吸附动力学计算的数据和平衡时间。由表 5 可知，$MCC_{0.5}$、$MCC_{2.0}$、$MCC_{4.0}$ 到达平衡浓度的时间分别约是 60、65、70 min。根据拟二级动力学计算得出 $MCC_{0.5}$、$MCC_{2.0}$、$MCC_{4.0}$ 的最大吸附量分别为 472、446、429 mg·g^{-1}。从吸附速率、吸附平衡时间及最大吸附量能够发现当 $MCC_{0.5}$ 作为吸附剂时吸附性能最好，这可能仍归因于其表面的物理多孔结构。这也与 BET 测试结果相符，大量的微孔对吸附起了很关键的作用。由图 6 可以清晰地发现 MCC_x 对金霉素的吸附符合准二级吸附动力学模型，相关系数均能达到 0.99。



(a) 吸附动力学曲线　　(b) 拟二级模型拟合

图 6　MCC_x 对金霉素的吸附动力学和拟二级模型拟合图

Fig. 6　The adsorption kinetic and pseudo-secondary model fitting curve of CTC onto MCC_x

表 5　MCC_x 对金霉素吸附的拟二级动力学模型参数

Table 5　Parameters of pseudo-second order reaction kinetics model for CTC onto MCC_x

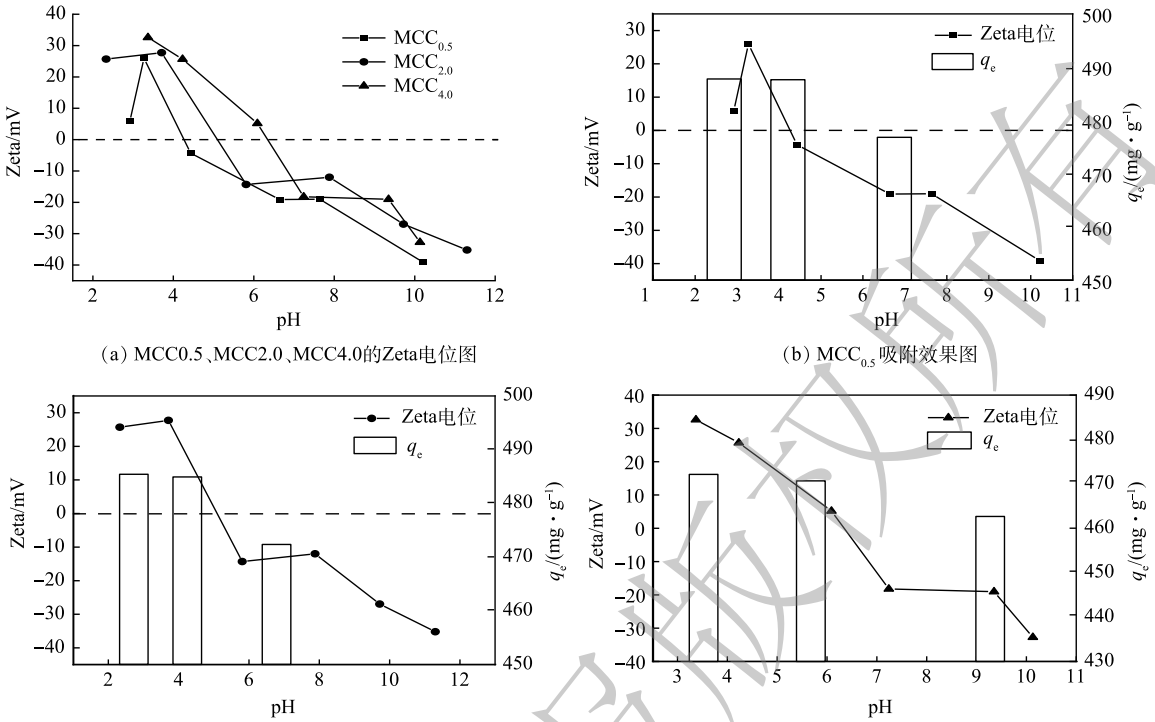
样品	Q_m/(mg·g^{-1})$^{-1}$)	K_2/(g·(mg·min)$^{-1}$)	R^2	平衡时间/min
$MCC_{0.5}$	472	1.97×10^{-2}	0.99	60
$MCC_{2.0}$	446	1.66×10^{-2}	0.99	65
$MCC_{4.0}$	429	1.82×10^{-2}	0.99	70

2.7　zeta 电位及不同 PH 下吸附

图 7 显示了 $MCC_{0.5}$、$MCC_{2.0}$、$MCC_{4.0}$ 在 pH 为 2~10 时样品的 Zeta 电位，$MCC_{0.5}$、$MCC_{2.0}$、$MCC_{4.0}$ 的零电荷点 (pH_{pzc}) 分别为 4.27、5.11、6.36，这意味着 3 种材料在 pH 为 2~pH_{pzc} 的环境中表面电荷为正值。当 pH 大于零电荷点时，吸附剂表面电荷为负值。

由于溶液 pH 对现有的金霉素的结构有明显的影响，所以 pH 是研究金霉素吸附反应的一个重要因素。在 2-10 的广泛的 pH 范围内，$MCC_{0.5}$ 均展现出较高的吸附能力，在吸附过程中，$MCC_{0.5}$ 和金霉素分子之间的 π-π 相互作用、静电吸附占主导地位。在 pH 小于 pH_{pzc} 时，MCC_x 表面带正电荷，此时金霉素分子以 $CTCH_3^+$形式存在，带同性电荷，导致吸附能力下降。随着 pH 增大，吸附剂表面呈负电性，而金霉素分子以 $CTCH_2^+$形式存在，此时吸附剂和吸附质表面为相反电荷，产生静电吸引力，吸附性能有所提升。当 pH 达到 7 时，金霉素分子开始以阴离子形式存在，此时也与带负电的吸附剂表面相互排斥，导致吸附性能的降低。MCC_x 在广泛的 pH 范围内表现出的优异吸附能力，证明了对实际废水处理的广泛适用性。

环境工程学报版权所有



(a) MCC0.5、MCC2.0、MCC4.0的Zeta电位图

(b) $MCC_{0.5}$ 吸附效果图

(c) $MCC_{2.0}$ 吸附效果图

(d) $MCC_{4.0}$ 吸附效果图

图 7 $MCC_{0.5}$、$MCC_{2.0}$、$MCC_{4.0}$ 的 Zeta 电位图及在不同 pH 下吸附后的效果图

Fig. 7 Zeta potentials of $MCC_{0.5}$, $MCC_{2.0}$, and $MCC_{4.0}$ and their adsorption effects to CTC at different pHs

2.8 不同离子浓度下吸附

在水环境中经常存在着多重离子成分，金霉素会与其他物质同时存在于环境中，其中离子强度能反映溶液中电性强弱程度。可以通过观测离子浓度来考察吸附机理，因此本实验以 NaCl 来研究离子强度对吸附的影响。由图 8 可知，在本研究中，不同的 NaCl 离子强度条件对水中金霉素的吸附产生了影响，对于吸附性能较弱的 $MCC_{4.0}$，离子浓度不同时，吸附性能会在一定范围内波动，没有观察到明显的线性关系。这可能是由于材料本身吸附性能较弱，且以物理吸附为主，离子强度造成的表面化学差异不是影响吸附剂最终吸附效果的主要因素。而对于吸附性能较好的 $MCC_{0.5}$ 和 $MCC_{2.0}$，其在离子浓度由小到大的环境中，吸附性能变化的趋势较为明显，0.01 $mol·L^{-1}$ 质量浓度时，会有一定的抑制作用，随着浓度的提升，吸附性能先增加后大幅减弱。说明当盐离子浓度超过一定范围后，一定会对吸附过程产生抑制作用，这可能是由于金霉素溶液中含有的氯离子和钠离子浓度高，使得吸附剂表面产生屏蔽效应，降低了吸附剂与金霉素之间的静电吸引力，从而降低了金霉素与吸附剂进行化学吸附的程度。这也侧面说明，$MCC_{0.5}$ 和 $MCC_{2.0}$ 的吸附过程是物理吸附和化学吸附的综合作用。不同于吸附性能较弱的 $MCC_{4.0}$，由于表面结构的影响，物理吸附性能与化学吸附性能均较弱，环境中微弱的离子浓度变化，未造成明显的吸附能力的差异，说明 $MCC_{4.0}$ 适用于高离子浓度环境中的吸附。

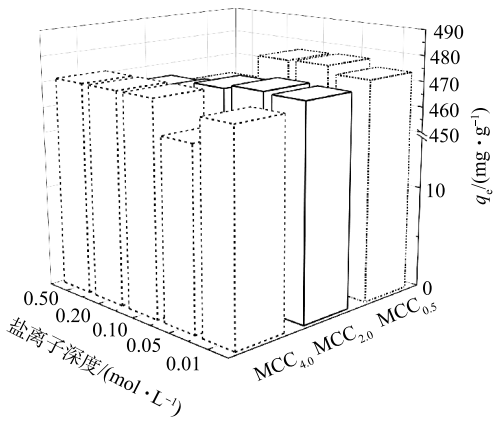


图 8 $MCC_{0.5}$、$MCC_{2.0}$、$MCC_{4.0}$ 在不同盐离子浓度下吸附的效果图

Fig. 8 Adsorption effect of $MCC_{0.5}$, $MCC_{2.0}$ and $MCC_{4.0}$ to CTC at different salt ion concentrations

2.9 再生方法及吸附情况

为了了解材料的可持续使用能力，将 $MCC_{0.5}$ 结合再生手段，用进行了 5 次吸附实验。由图 9

环境工程学报版权所有

可见，$MCC_{0.5}$ 循环吸附金霉素溶液 5 次后，$MCC_{0.5}$ 的吸附量下降了 10.5%，由 471 $mg \cdot g^{-1}$ 下降至 421 $mg \cdot g^{-1}$。吸附能力下降的原因可能是由于吸附位点在多次使用后失活，或是由于高温再生的方法导致了微小的孔隙结构的改变，从而降低了吸附性能。综合而言，经过 5 次循环使用后，$MCC_{0.5}$ 仍具有很好的吸附能力，优于大部分已报道的现有吸附剂。且该再生手段不需要甲醇、盐酸等溶液洗脱，因此，此种材料可以降低使用成本，是一种很好的绿色吸附剂。

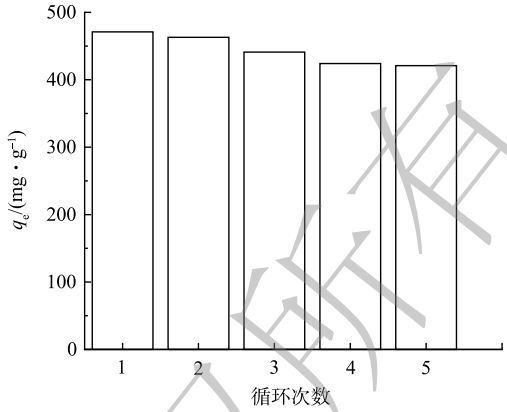


图 9　$MCC_{0.5}$ 吸附金霉素循环再生效果

Fig. 9　Cycle regeneration effect of chlortetracycline-adsorbed $MCC_{0.5}$

2.10　吸附机理

1) FTIR 傅立叶红外光谱表征。图 10 为 $MCC_{0.5}$ 吸附盐酸金霉素前后的傅立叶红外光谱图。由图 10 可知，吸附盐酸金霉素前后的特征峰基本相似。对比吸附前后，吸附盐酸金霉素后的 $MCC_{0.5}$ 在 1 380cm^{-1} 处—OH 特征峰振动频率的增强归因于 $MCC_{0.5}$ 吸附抗生素分子中的羧基或者内酯官能团，吸附盐酸金霉素后的 $MCC_{0.5}$ 在 1 476 cm^{-1} 处的特征峰振动频率增强归因于芳香族化合物的 C=N 键与盐酸金霉素分子之间实现 π—π 堆积[22]的弱相互作用吸附。

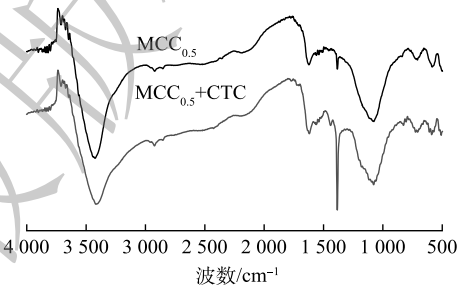


图 10　$MCC_{0.5}$ 吸附金霉素前后的傅立叶红外光谱图

Fig. 10　Fourier transform infrared spectra of $MCC_{0.5}$ before and after adsorption of chlortetracycline

2) XPS 分析。通过 XPS 分析 $MCC_{0.5}$ 吸附盐酸金霉素后元素和官能团变化结果如图 11 所示。对比吸附前 $MCC_{0.5}$ 的 XPS 分析结果，吸附盐酸金霉素后 $MCC_{0.5}$ 的全谱图出现了 Cl2p 的能谱图，由此说明 $MCC_{0.5}$ 成功地吸附了盐酸金霉素。通过表 6 可知，$MCC_{0.5}$ 吸附盐酸金霉素后 C1s 能谱中 C—O 键含量从 18.24% 减少到 15.50%；C=O 键含量从 10.51% 减少到 10.40%；能谱 O1s 中—OH 官能团含量减少了 9.48%，表明盐酸金霉素的吸附主要通过结合 $MCC_{0.5}$ 表面的羧基和羟基进行。

表 6　XPS 分析中 C1s 和 O1s 谱图的官能团

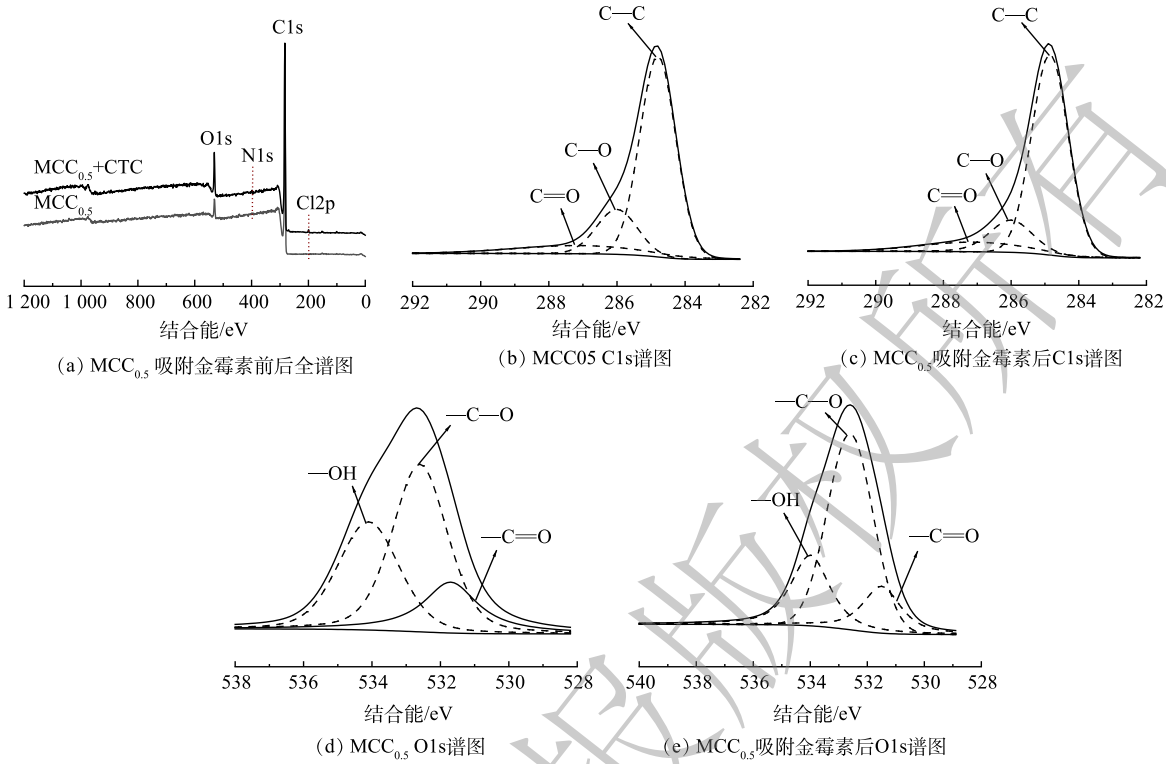
Table 6　Functional group of C1s spectra and O1s spectra in XPS analysis

样品	官能团	结合能/eV	峰面积	比例/%
$MCC_{0.5}$-C1s	C—C	284.8	106 955.9	71.25
	C—O	286.0	27 381.77	18.24
	C=O	287.1	15 769.2	10.51
$MCC_{0.5}$-CIP-C1s	C—C	284.9	110 967	74.10
	C—O	286.0	23 210.53	15.50
	C=O	287.1	15 578.19	10.40
$MCC_{0.5}$-O1s	C=O	531.7	3 486.5	18.86
	C—O	532.6	8 829.33	47.76
	—OH	534.1	6 171.96	33.38
$MCC_{0.5}$-CIP-O1s	C=O	531.5	5 541.02	16.10
	C—O	532.6	20 645.33	60.00
	—OH	534.0	8 222.33	23.90

3) 吸附机理。图 12 给出了 MCC_x 对金霉素的吸附机理。吸附过程机理是孔隙结构位点和静电吸附、π—π 偶联在吸附过程中共同作用[23]。前人研究表明[24]，当碳材料的平均孔径小于抗生素分子第二宽尺寸的 1.7 倍时，由于尺寸排斥效应，目标抗生素分子不能被有效吸附。将金霉素分子假设为球形的话，其直径大约在 0.6~0.9 nm 范围内，因此拥有分层多孔结构的 MCC_x 有利于金霉素的扩散和吸附。

MCC_x 的褶皱片层状和富孔的结构为金霉素的吸附提供了大量的吸附位点。XPS 分析结果表明，MCC_x 含有的大量吡啶氮活性官能团，有利于提高材料的吸附性能。另外，MCC_x 较多的—C=O 和—OH 含氧官能团能够分别提供孤电子对结合共轭分子金霉素和金霉素分子形成分子间氢键[25]，有利于多层吸附的进行。芳香族化合物的 C=N 键在吸附金霉素的过程中发挥了重要的作用，可与吸附质之间实现 π—π 堆积的

环境工程学报版权所有



(a) $MCC_{0.5}$ 吸附金霉素前后全谱图 (b) MCC05 C1s谱图 (c) $MCC_{0.5}$ 吸附金霉素后C1s谱图

(d) $MCC_{0.5}$ O1s谱图 (e) $MCC_{0.5}$吸附金霉素后O1s谱图

图 11 $MCC_{0.5}$ 吸附金霉素前后的 XPS 谱图

Fig. 11 XPS spectra of $MCC_{0.5}$ before and after adsorption of chlortetracycline

弱相互作用吸附。在吸附过程中，$MCC_{0.5}$ 和金霉素分子之间的 π—π 相互作用、静电吸附占主导地位。

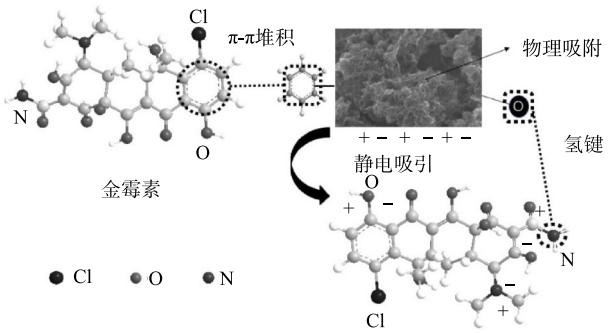


图 12 MCC_x 对金霉素的吸附机理

Fig. 12 Adsorption mechanism of chlorotetracycline onto MCC_x

3 结论

1) 本研究以煤沥青为碳源，三聚氰胺为氮源，使用 MgO 为模板剂耦合 KOH 活化，通过调节煤沥青与三聚氰胺的质量比制备了 MCC_x。MCC_x 具有很大的比表面积，其中 $MCC_{0.5}$ 的微孔比表面积可达到 2 042 $m^2 \cdot g^{-1}$，从扫描电镜图上可以看出其表面富含大量孔道，且伴随堆积褶皱片层。

2) Langmuir 吸附等温线模型能很好的描述 $MCC_{0.5}$ 对金霉素的吸附过程，最大理论吸附量达到 1 056 $mg \cdot g^{-1}$。动力学研究结果表明，MCC_x 对金霉素的吸附符合准二级吸附动力学模型。

3)MCC_x 对金霉素的主要吸附机理为 π—π 相互作用、静电吸附和氢键作用。

环境工程学报版权所有

参 考 文 献

[1] TIAN Y J, ZOU J R, FENG L, et al. Chlorella vulgaris enhance the photodegradation of chlortetracycline in aqueous solution via extracellular organic matters (EOMs): Role of triplet state EOMs[J]. Water Research, 2019, 149: 35-41.
[2] 陈小平, 王萌, 杨长明, 等. 四环素类抗生素在我国水环境污染现状及其对水生生物的毒性研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(10): 2780-2785.
[3] INYINBOR A A, BELLO O S, FADIJI A E, et al. Threats from antibiotics: A serious environmental concern[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(1): 784-793.
[4] GONG H, CHU W. Photodegradation of sulfamethoxazole with a recyclable catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(51): 12763-12769.
[5] ALTURKI A A, MCDONALD J A, KHAN S J, et al. Removal of trace organic contaminants by the forward osmosis process[J]. Separation and Purification

Technology, 2013, 103: 258-266.
[6] NGHIEM L D, COLEMAN P J, ESPENDILLER C. Mechanisms underlying the effects of membrane fouling on the nanofiltration of trace organic contaminants[J]. Desalination, 2010, 250(2): 682-687.
[7] MANGLA D, ANNU, SHARMA A, et al. Critical review on adsorptive removal of antibiotics: Present situation, challenges and future perspective[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 425: 127946.
[8] CHOWDHURY A, KUMARI S, KHAN A A, et al. Activated carbon loaded with Ni-Co-S nanoparticle for superior adsorption capacity of antibiotics and dye from wastewater: Kinetics and isotherms[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 611: 125868.
[9] CHENG J, GU J J, TAO W, et al. Edible fungus slag derived nitrogen-doped hierarchical porous carbon as a high-performance adsorbent for rapid removal of organic pollutants from water[J]. Bioresource Technology, 2019, 294: 122149.
[10] AWAD A M, JALAB R, BENAMOR A, et al. Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents: An overview[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 301: 112335.
[11] SHARMA A, KUMAR N, MUDHOO A, et al. Phytobiomass-based nanoadsorbents for sequestration of aquatic emerging contaminants: An Overview[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109506.
[12] MA P Y, YAO S W, WANG Z Q, et al. Preparation of nitrogen-doped hierarchical porous carbon aerogels from agricultural wastes for efficient pollution adsorption[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 311: 123250.
[13] ZHANG L L, YAO L, YE L F, et al. Benzimidazole-based hyper-cross-linked polymers for effective adsorption of chlortetracycline from aqueous solution[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(6): 104562.
[14] CHEN Y P, ZHENG C H, HUANG Y Y, et al. Removal of chlortetracycline from water using spent tea leaves-based biochar as adsorption-enhanced persulfate activator[J]. Chemosphere, 2022, 286(2): 131770.
[15] WANG B Z, BAI W J, WANG G X, et al. CoO modified porous boron nitride fibers for the adsorption and removal of chlortetracycline from aqueous solution[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 632: 127749.
[16] TAHERAN M, NAGHDI M, BRAR S K, et al. Adsorption study of environmentally relevant concentrations of chlortetracycline on pinewood biochar[J]. Science of the Total Environment, 2016, 571: 772-777.
[17] ASLAN S, ŞIRAZI M. Adsorption of sulfonamide antibiotic onto activated carbon prepared from an agro-industrial by-product as low-cost adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, and kinetic studies[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2020, 231(5): 222-241.
[18] XU Q, ZHOU Q, PAN M M, et al. Interaction between chlortetracycline and calcium-rich biochar: Enhanced removal by adsorption coupled with flocculation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122705.
[19] MOHAMAD K, SAAD J, SAJAB S, et al. Comparative adsorption mechanism of rice straw activated carbon activated with NaOH and KOH[J]. Sains Malaysiana, 2020, 49(11): 2723-2736.
[20] PEZOTI O, CAZETTA A L, SOUZA I P. A. F. , et al. Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl2-activated carbon produced from buriti shells (Mauritia flexuosa L.)[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(6): 4401-4407.
[21] HU Q L, LIU H Y, ZHANG Z Y, et al. Nitrate removal from aqueous solution using polyaniline modified activated carbon: Optimization and characterization[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 309: 113057.
[22] XIANG Y J, XU Z Y, WEI Y Y, et al. Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal: Mechanisms and influencing factors[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 237: 128-138.
[23] HAMADEEN H M, ELKHATIB E A. New nanostructured activated biochar for effective removal of antibiotic ciprofloxacin from wastewater: Adsorption dynamics and mechanisms[J]. Environmental Research, 2022, 210: 112929.
[24] ZHU X X, LI C Y, LI J F, et al. Thermal treatment of biochar in the air/nitrogen atmosphere for developed mesoporosity and enhanced adsorption to tetracycline[J]. Bioresource Technology, 2018, 263: 475-482.
[25] ÁLVAREZ-TORRELLAS S, RODRÍGUEZ A, OVEJERO G, et al. Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 936-947.

(责任编辑：曲娜)

Preparation of N-doped porous carbon with high specific surface area and its adsorption performance for chlortetracycline

YU Moxin[1,2,3], HUANG Kang[1,2,3], ZHANG Zhen[1,2,3], ZHANG Chen[1,2,3], WANG Xiaoting[1,3,*]

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Ma'anshan 234000, China; 2. Sinosteel New Materials Co. Ltd., Ma'anshan 234000, China; 3. Magang (Group) Holding Co. Ltd., Ma'anshan 234000, China

*Corresponding author, E-mail: pingguo2911@sina.com

Abstract　Coal pitch and melamine were taken as carbo source and nitrogen source, respectively, the nitrogen-doped porous carbon (MCC_x) with high specific surface area was prepared by one-step pyrolysis method with MgO template coupled with KOH activation. The MCC_x was characterized by BET、SEM、FTIR and XPS, and its adsorption capacity for chlortetracycline (CTC) was investigated. The results showed that when the mass ratio of coal bitumen to melamine was 0.5, the obtained $MCC_{0.5}$ contained a large number of pores with accumulated fold laminates. The micropores specific surface area of $MCC_{0.5}$ could reach 2 042 $m^2 \cdot g^{-1}$. The FTIR spectra of MCC_x showed that the stretching vibration of the C = N of aromatic compounds appeared. XPS results showed that N element was successfully introduced in MCC_x with the addition of melamine, and $MCC_{0.5}$ had the highest pyridine N content. Langmuir adsorption isotherm model could well describe the adsorption process of CTC on $MCC_{0.5}$, with the maximum theoretical adsorption capacity of 1 056 $mg \cdot g^{-1}$.

Keywords　melamine; chlortetracycline; nitrogen doping; porous carbon; chemical adsorption

环境工程学报版权所有