

改性花生壳生物炭对水体中二氯喹啉酸的吸附研究

彭明钰¹, 王诗雅¹, 向志超², 沈波¹, 李宗楠¹, 王兆昌¹, 周南^{1*}

¹湖南农业大学化学与材料科学学院, 湖南 长沙

²湖南农业大学农学院, 湖南 长沙

收稿日期: 2025年3月3日; 录用日期: 2025年4月2日; 发布日期: 2025年4月10日

摘要

本研究通过化学改性手段, 系统探讨了花生壳生物炭对水体中二氯喹啉酸(QNC)的吸附特性及其作用机制。改性后的生物炭在比表面积和孔隙结构上得到了显著改善, 表面官能团的数量也有所增加, 从而大幅提升了其对QNC的吸附效果。吸附等温线实验表明, Freundlich模型可有效刻画吸附行为, 表明该过程涉及多层吸附。研究发现, pH值对生物炭的吸附性能有显著影响, 吸附过程主要通过静电作用和表面络合实现。本研究为改性花生壳生物炭去除水体中的QNC的应用提供了理论基础, 展示了其在污染治理中的潜在应用前景。

关键词

生物炭, 二氯喹啉酸, 吸附

Adsorption of Quinclorac in Aqueous Solutions by Modified Peanut Shell Biochar

Mingyu Peng¹, Shiya Wang¹, Zhichao Xiang², Bo Shen¹, Zongnan Li¹, Zhaochang Wang¹, Nan Zhou^{1*}

¹School of Chemistry and Materials Science, Hunan Agricultural University, Changsha Hunan

²College of Agronomy, Hunan Agricultural University, Changsha Hunan

Received: Mar. 3rd, 2025; accepted: Apr. 2nd, 2025; published: Apr. 10th, 2025

Abstract

This study systematically investigated the adsorption characteristics and mechanisms of peanut

*通讯作者。

文章引用: 彭明钰, 王诗雅, 向志超, 沈波, 李宗楠, 王兆昌, 周南. 改性花生壳生物炭对水体中二氯喹啉酸的吸附研究[J]. 农业科学, 2025, 15(4): 352-360. DOI: 10.12677/hjas.2025.154042

shell biochar for quinclorac (QNC) in water through chemical modification. The modified biochar exhibited significant improvements in specific surface area and pore structure, as well as an increase in the number of surface functional groups, thereby greatly enhancing its adsorption capacity for QNC. Adsorption isotherm experiments indicated that the Freundlich model effectively described the adsorption behavior, suggesting that the process involves multilayer adsorption. It was found that pH significantly affects the adsorption performance of biochar, with the adsorption process primarily driven by electrostatic interactions and surface complexation. This study provides a theoretical basis for the application of modified peanut shell biochar in removing QNC from water and demonstrates its potential for pollution control.

Keywords

Biochar, Quinclorac, Adsorption

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着工业化和农业化的加速推进, 水体污染问题愈发严峻, 其中有机污染物对生态环境和人类健康的潜在危害尤为引人关注[1]-[3]。二氯喹啉酸(QNC)作为一种常见的有机污染物, 因其化学稳定性强且难以自然降解, 已成为环境治理中的重点研究对象[4] [5]。因此, 研发高效且经济的吸附材料以去除水体中的 QNC 显得尤为关键。凭借多孔特性、高比表面积和丰富的孔隙结构, 生物炭已被广泛应用于水体中有机污染物的吸附研究[6] [7]。花生壳作为一种常见的农业废弃物, 来源广泛且成本低廉, 通过热解炭化可以制备出具有良好吸附性能的生物炭[8] [9]。然而, 未经改性的生物炭在吸附效率上仍存在一定的局限性。研究显示, 化学改性能够有效增强生物炭的吸附能力, 主要通过增大比表面积、优化孔隙结构以及增加表面官能团来实现。近年来, 改性生物炭在吸附重金属离子和有机污染物方面表现出显著优势。例如, CaCl_2 改性的生物炭在吸附 Pb^{2+} 时表现出更高的吸附效率[10]。除此之外, 溶液的 pH 对生物炭的吸附性能影响显著, 调整 pH 可优化吸附效果[11] [12]。基于此, 系统探究花生壳生物炭对水体中 QNC 的吸附性能及其机制, 旨在为高效水体净化材料的开发提供理论依据与技术支持。

2. 材料与方法

2.1. 供试材料

稗草种子采自湖南省长沙市的水稻田, 经晒干后置于冰箱中($4 \pm 1^\circ\text{C}$)保存备用。实验所用的 80%二氯喹啉酸可湿性粉剂由上海麦克林生化科技有限公司供应。检测仪器为安捷伦 1260 高效液相色谱仪, 由安捷伦科技有限公司生产。

2.2. 不同花生壳生物炭的制备

花生壳生物炭(BC)的制备过程如下: 花生壳在 70°C 干燥至恒重后粉碎, 过 80 目筛, 随后在管式炉中以 700°C 加热 2 小时得到 BC。

铁改性生物炭(FeOOH-BC)的制备方法为: 取 6 g 过 80 目筛后的花生壳粉末, 加入 36 g 氯化铁、12 g 硫脲和 150 mL 水, 加热搅拌至水分蒸发, 所得固体在管式炉中 700°C 加热 2 小时, 得到 FeS-BC , 最后通过原位氧化转化为 FeOOH 。

2.3. 花生壳生物炭的表征

利用 JSM-6380LV 型扫描电镜(SEM)分析花生壳生物炭样品的形貌及表面特征的变化;借助 Bruker Tensor 27 傅里叶红外光谱仪(FTIR)对花生壳生物炭的表面官能团进行检测;利用 XRD-6100 衍射仪(XRD)分析其晶体结构;并通过 BUILDER Kubo X1000 比表面积分析仪(BET)测量花生壳生物炭的比表面积及孔隙尺寸。

2.4. 吸附实验

2.4.1. 天然生物炭和改性生物炭对 QNC 的吸附性能比较

称取 BC 和 FeOOH-BC 材料各 0.40 g, 分别置于 250 mL 锥形瓶中, 随后加入 100 mL 不同浓度(5~60 mg·L⁻¹)的 QNC 标准溶液, 将样品放入 150 r·min⁻¹、25℃的恒温振荡器中振荡 24 小时后取样。震荡完成后, 取 1.5 mL 样品经 0.45 μm 滤膜过滤, 滤液用于 HPLC 的分析。

2.4.2. 改性生物炭对 QNC 吸附性能的研究

在溶液 pH 对 FeOOH-BC 吸附 QNC 的影响实验中, 称取 40 mg FeOOH-BC 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 100 mL 浓度为 50 mg·L⁻¹ 的 QNC 标准溶液, 分别调节 pH 值至 1~12, 然后置于 150 r·min⁻¹、25℃恒温振荡器中振荡 24 小时后取样。

在吸附动力学实验中, 称取 40 mg FeOOH-BC 置于锥形瓶中, 加入 100 mL 50mg·L⁻¹ 的 QNC 标准溶液, 置于相同条件下振荡, 并在 0.08、0.17、0.5、1、2、4、6、8、10、14、20、36 h 时分别取样。

在吸附等温线实验中, 同样称取 40 mg FeOOH-BC 置于锥形瓶中, 加入 100 mL 50 mg·L⁻¹ 的 QNC 标准溶液, 置于恒温振荡器(150 r·min⁻¹, 25℃)中震荡, 分别于 24 h 后取样。

以上各处理均重复 3 次, 并设置空白对照实验。

2.5. QNC 的 HPLC 分析检测条件

采用安捷伦 EC-C18 色谱柱(3.0 × 150 mm, 2.7 μm)进行分析, 流动相由甲醇(A)和 1%的乙酸水溶液(B)组成, 体积比为 60:40。色谱运行条件为: 流速 1.0 mL/min, 检测波长 240 nm, 柱温 30℃, 进样量 20 μL。

2.6. 数据处理

2.6.1. 吸附量

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

其中, Q_e (mg/g)为 QNC 的吸附量; C_0 (mg/L)为溶液中 QNC 的初始浓度; C_e (mg/L)为吸附平衡时溶液中 QNC 的浓度; V (L)为溶液的总容量; m (mg)为花生壳生物炭投加量。

2.6.2. 吸附动力学

$$\text{准一级动力学方程: } q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (2)$$

$$\text{准二级动力学方程: } q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (3)$$

其中, q_t (mg/g)为时间 t 时的吸附量, q_e (mg/g)为吸附达到平衡时的吸附量, t (min)为吸附时间, K_1 (in min⁻¹)为准一阶反应速率常数, K_2 (in min⁻¹)为准二阶反应速率常数。

2.6.3. 吸附等温线

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

(4)

$$q_e = K_F + C_e^{\frac{1}{n}}$$

(5)

其中, q_e (mg/g)为平衡吸附量; q_m (mg/g)为饱和状态下的最大吸附量; C_e (mg/L)为平衡浓度; K_L 为 Langmuir 模型参数; K_F 为 Freundlich 模型参数; n 为吸附位点能量的异质性。

3. 结果与讨论

3.1. 花生壳生物炭改性前后的表征

3.1.1. 扫描电镜(SEM)分析

通过 SEM 对 BC 和 FeOOH-BC 的表面形貌进行表征分析。图 1 给出了 BC 和 FeOOH-BC 的 SEM 图像。图 1(a)和图 1(b)显示, BC 表面较为平整, 结构简单自然。而图 1(c)和图 1(d)表明, FeOOH-BC 改性后形成了针状结构, 这是由于 FeOOH 颗粒附着在生物炭表面, 使其变得粗糙, 从而增加了吸附位点[13]。

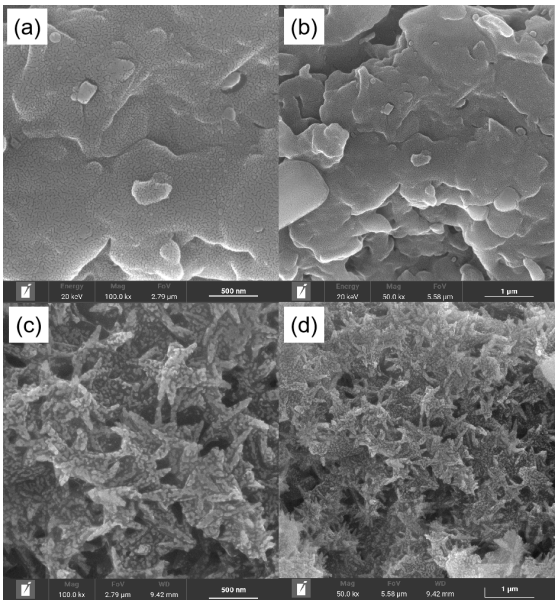


Figure 1. The SEM images of BC (a, b) and FeOOH-BC (c, d)
图 1. BC (a、b)和 FeOOH-BC (c、d)的 SEM 图

3.1.2. 比表面积和孔径分析(BET)

Table 1. The specific surface area and pore volume of the sample

表 1. 样品的比表面积和孔隙体积

名称	总孔体积/(cm ³ ·L ⁻¹)	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
BC	0.394	258.796	1.715
FeOOH-BC	0.398	459.820	3.082

表 1 列出了 BC 和 FeOOH-BC 的比表面积和孔隙体积分析结果。表 1 显示, 改性后的 FeOOH-BC 在

比表面积、总孔体积和平均孔径方面均有显著提升。这一提升主要由于热解时铁的结构转变、改性方法的作用,以及表面官能团和元素分布的调整。除此之外,附着在表面的 FeS 和 FeOOH 进一步优化了孔隙结构,增加了吸附位点数量。

3.1.3. X 射线衍射(XRD)和傅里叶红外光谱(FTIR)分析

图 2 展示了 BC 和 FeOOH-BC 的 XRD 图谱。由图中可以看出,BC 的 XRD 图仅呈现一个小鼓包,表明其结晶度极低,可能为无定形结构,这种现象通常出现在未石墨化的炭材料中,其内部缺乏长程有序的晶体结构。FeS-BC 在 $2\theta=15.3^\circ$ 、 30.1° 、 33.7° 、 43.3° 、 53.2° 处出现了 FeS 的典型衍射峰,分别对应(004)、(200)、(204)、(208)、(220)面,与标准卡片(JCPDS NO.22-1120)中 FeS 标准衍射峰一致。FeOOH-BC 在 $2\theta=11.9^\circ$ 、 16.8° 、 26.7° 、 35.1° 、 46.4° 、 55.8° 处出现了 FeOOH 的典型衍射峰,分别对应(110)、(200)、(310)、(330)、(411)、(521)面,与标准卡片(JCPDS NO.34-1266)中 FeOOH 的标准衍射峰一致。以上结果表明,FeS 中间体已成功形成,且 FeOOH 也能成功负载到生物炭表面。

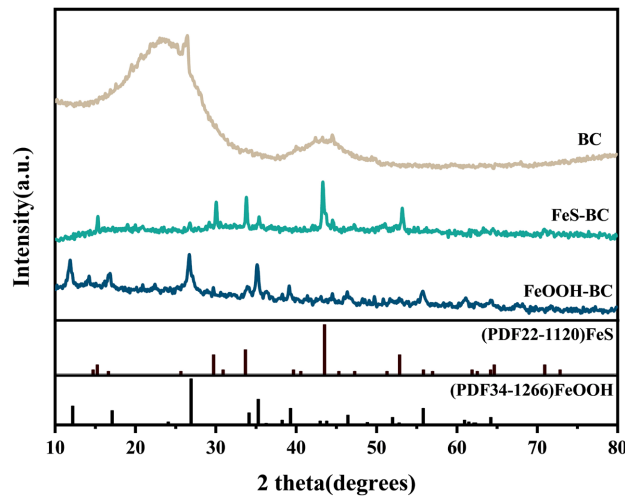


Figure 2. XRD patterns of BC, FeS-BC and FeOOH-BC
图 2. BC、FeS-BC、FeOOH-BC 的 XRD 光谱图

3.2. 天然生物炭和改性生物炭对 QNC 吸附性能的比较

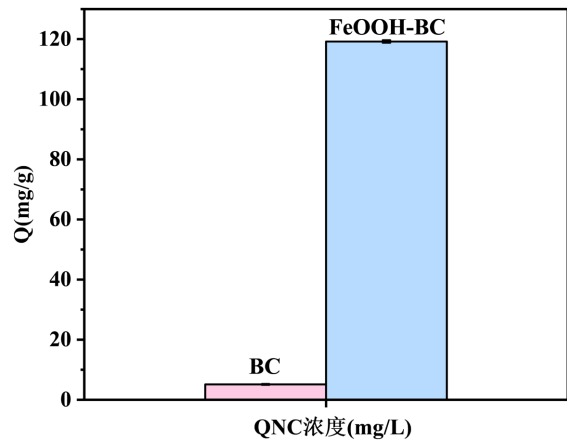


Figure 3. The adsorption effect of natural biochar and modified biochar on QNC
图 3. 天然生物炭和改性生物炭对 QNC 的吸附效果

从图 3 可以看出, 当 $\text{pH} = 2$ 且 QNC 初始浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, FeOOH-BC 的吸附量(119.2 mg/g)是原始 BC (5.0 mg/g)的 24 倍, 这表明改性处理显著增强了生物炭对 QNC 的吸附性能。这种性能的提升可能源于改性过程中引入的 FeOOH, FeOOH 的引入可能促进了生物炭孔隙结构的增加, 从而提高了其比表面积, 这些变化共同作用, 有效提高了生物炭对 QNC 的吸附能力。

3.3. 吸附影响因素分析

3.3.1. 溶液 pH 值对 FeOOH-BC 吸附 QNC 的影响

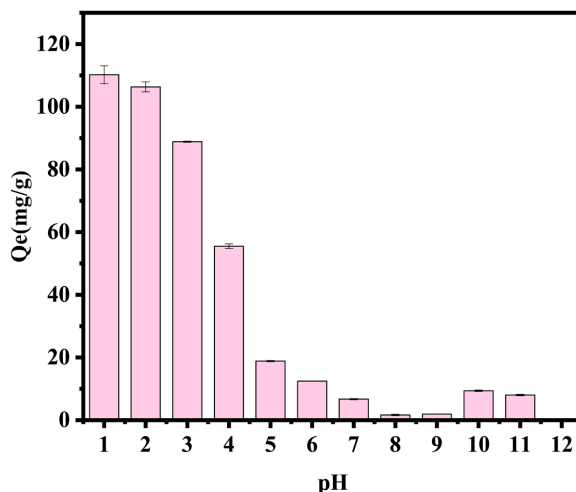


Figure 4. The effect of solution pH on the adsorption of QNC by FeOOH-BC.

图 4. 溶液 pH 值对 FeOOH-BC 吸附 QNC 的影响

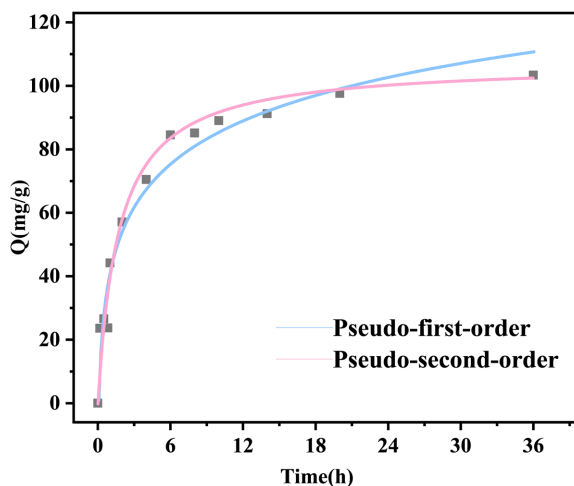


Figure 5. The adsorption kinetic model of FeOOH-BC for QNC

图 5. FeOOH-BC 对 QNC 的吸附动力学模型

图 4 表明, 当 FeOOH-BC 投加量为 40 mg 、QNC 初始浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 溶液 pH 对 QNC 吸附效果影响显著。随着 pH 升高, FeOOH-BC 对 QNC 的吸附量逐渐降低。在 $\text{pH} = 1$ 时, 吸附量达 110.2 mg/g , 这可能是因为低 pH 下, FeOOH-BC 表面负电荷增强, 促进了与 QNC 的吸附作用。此外, 较低的 pH 值可能促进了 QNC 分子与 FeOOH-BC 表面的活性位点之间的强相互作用(如离子交换或氢键), 提高

了吸附效率。然而，随着 pH 值升高，这种相互作用减弱，导致吸附量随之下降。因此，调节溶液的 pH 可有效优化 FeOOH-BC 对 QNC 的吸附性能。

3.3.2. FeOOH-BC 对 QNC 的吸附动力学

为研究 FeOOH-BC 对 QNC 的吸附特性，本文分析了其吸附动力学行为。如图 5 所示，QNC 在 FeOOH-BC 上的吸附量随时间变化呈现先快后慢的趋势，14 小时后达到平衡。这一现象主要受固液两相浓度梯度及吸附位点可用性的影响。初期，FeOOH-BC 表面吸附位点充足，QNC 浓度高，吸附量显著增加[14]；后期，位点减少且浓度差降低，吸附速率下降直至平衡。通过准一级和准二级动力学模型拟合，准二级模型($R^2 = 0.970$)更优，理论吸附量接近实验值，表明吸附过程涉及液膜扩散、表面吸附及颗粒内扩散，并受孔径填充、电荷转移和电子交换等作用调控。

3.3.3. FeOOH-BC 对 QNC 的吸附等温线

Table 2. The adsorption isotherm fitting parameters
表 2. 吸附等温拟合参数

等温模型	参数	FeOOH-BC
Langmuir	q_{\max} (mg/g)	130.12
	K_L (L/mg)	0.13
	R^2	0.874
Freundlich	K_F (L/mg)	45.43
	$1/n$	0.22
	R^2	0.959

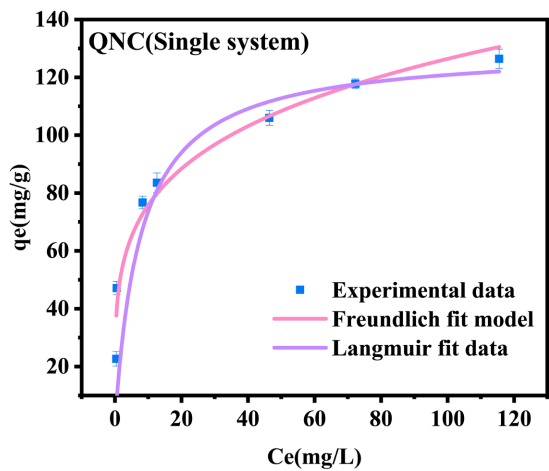


Figure6. The adsorption isotherm curves of FeOOH-BC for QNC fitted by Langmuir and Freundlich models at 25°C
图 6. 25°C下 Langmuir、Freundlich 拟合等温线模型关于 FeOOH-BC 对 QNC 的吸附拟合曲线

图 6 展示了 FeOOH-BC 对 QNC 的等温吸附曲线。从图 6 中可以看出，随着 QNC 初始浓度的升高，其平衡吸附量也呈上升趋势。通过 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对等温吸附数据进行拟合分析，具体拟合结果详见表 2。从表 2 中的相关系数 R^2 可以看出，Freundlich 模型($R^2 = 0.959$)的拟合效果优于 Langmuir

模型($R^2=0.874$),表明 Freundlich 模型更能准确描述 QNC 在 FeOOH-BC 中的等温吸附行为。这说明 QNC 在 FeOOH-BC 中的吸附过程属于非均相多层吸附,且吸附点位分布不均匀,与 Huang *et al.* [15]研究结果一致。

3.4. 吸附机理

根据以上实验结果的分析,FeOOH-BC 对 QNC 的吸附机理可以从以下方面进行解释:1) 其较大的比表面积和丰富的孔隙为 QNC 提供了充足的吸附位点。QNC 分子通过扩散进入孔隙并在其中堆积,孔隙填充是吸附过程中的关键步骤。2) FeOOH-BC 表面的 Fe-O 基团在吸附过程中表现出电子供体特性,能够通过孤对电子与 QNC 分子中的吸电子基团(如氯原子)发生静电相互作用或配位作用。此外,Fe-O 基团还可能与其他官能团(如 C=O、P=O 等)协同作用,进一步增强吸附能力。3) FeOOH-BC 表面的 Fe-O 基团与 QNC 分子中的芳香环上的 C-H 基团之间可能通过范德华力发生吸附。4) FeOOH-BC 中的 Fe-OH 基团与 QNC 分子中的氮原子之间可能发生电荷转移或络合作用,其中铁原子作为电子受体与氮原子的孤对电子形成配位键。5) 其表面丰富的官能团(如羟基、羧基和羰基等)在吸附过程中发挥了重要作用。

4. 结论

1) 通过化学改性方法,成功将 FeOOH 负载到花生壳生物炭上,制备出 FeOOH-BC。改性后的生物炭比表面积、孔隙结构和表面官能团的种类和数量等更为优异,从而大幅提升了对 QNC 的吸附能力。

2) FeOOH-BC 对 QNC 的吸附过程更符合准二级动力学模型,表明吸附过程可能包括了快速的表面吸附和缓慢的内部扩散过程,受物理化学作用(如孔隙填充、电荷转移等)的共同控制。

3) 溶液的 pH 显著影响 FeOOH-BC 对 QNC 的吸附性能。在酸性条件下,FeOOH-BC 表面的负电荷较多,与 QNC 分子之间的静电引力增强,从而提高了吸附效率。

4) FeOOH-BC 对 QNC 的吸附机制涉及多种作用方式。其中,孔隙填充作用为 QNC 分子提供了丰富的吸附空间;静电吸附和氢键作用则增强了 QNC 分子与生物炭表面的结合力;电荷转移进一步促进了吸附过程。

参考文献

- [1] 王晓睿,刘月敏,张华胜,等. 钙改性玉米秸秆生物炭吸附磷酸盐及抑制底泥磷释放的效果[J]. 中国农业气象, 2025, 46(2): 169-178.
- [2] 蒋永伟,曹蕾,王雨婷,等. 生物炭对有机磷化合物的去除研究进展[J]. 炭素技术, 2025, 44(1): 13-18.
- [3] 刘晓丽,黄昆明,李新. 生物炭的制备及其在能源环境领域的应用进展[J]. 化工环保, 2025, 45(1): 1-10.
- [4] 卿朝霞,付敬,袁林,等. TiO₂-SiO₂ 改性香蕉皮生物炭对水中二氯喹啉酸吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(3): 632-640.
- [5] 丁春霞,何紫君,郑琛,等. HDTMAB 改性蒙脱石对二氯喹啉酸的吸附研究[J]. 农业环境科学学报, 2014(9): 1755-1761.
- [6] 吴超. 强壮硬毛藻生物炭吸附磷研究及资源再利用[D]: [硕士学位论文]. 烟台: 烟台大学, 2023.
- [7] 刘玉灿,高中鲁,徐心怡,等. 钙改性水葫芦基生物炭吸附水中敌草隆的效能与机理[J]. 化工进展, 2024, 43(8): 4630-4641.
- [8] 文金攀,赵淑衡,胡建军,等. 改性花生壳炭对水体中氮磷的吸附特性研究[J]. 生物质化学工程, 2025, 59(1): 33-41.
- [9] 陆星蓉,蒋星宇,胡欣,等. 花生壳生物炭的制备及其对水中罗丹明 B 的吸附性能研究[J]. 天津农学院学报, 2024, 31(4): 39-44.
- [10] 赵明静,杜霞,郭萌,等. CaCl₂ 改性生物炭的制备及其对 Pb²⁺ 的吸附作用[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(10): 84-88.

-
- [11] Dong, Y., Zhang, X., Wang, X., Xie, C., Liu, J., Cheng, Y., *et al.* (2024) Modified Biochar Affects CO₂ and N₂O Emissions from Coastal Saline Soil by Altering Soil Ph and Elemental Stoichiometry. *Science of The Total Environment*, **954**, Article ID: 176283. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.176283>
 - [12] Seo, G., Narendra Kumar, A.V. and Shin, W.S. (2024) Periodate Activation and pH Regulation Using Ball-Milled Metal-Oxide-Mineral-Biochar Composite for Removal of Antibiotics from Contaminated Water. *Environmental Research*, **260**, Article ID: 119611. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119611>
 - [13] Hao, J., Cui, Z., Liang, J., Ma, J., Ren, N., Zhou, H., *et al.* (2024) Sustainable Efficient Utilization of Magnetic Porous Biochar for Adsorption of Orange G and Tetracycline: Inherent Roles of Adsorption and Mechanisms. *Environmental Research*, **252**, Article ID: 118834. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118834>
 - [14] 左华伟. 生物炭负载羟基磷灰石的制备及其对钼的吸附特性[D]: [硕士学位论文]. 赣州: 江西理工大学, 2023.
 - [15] Huang, M., Shi, X., Liu, Y., Zhao, C., Pan, H., Liu, X., *et al.* (2025) Effects of Bagasse-Derived Biochar Aging on Its Performance for Levofloxacin Adsorption. *Inorganic Chemistry Communications*, **174**, Article ID: 113966. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.113966>