

# Photocatalytic Degradation of Tetracycline Hydrochloride by Biochar Supported ZnO

Yi Zhong<sup>1</sup>, Yan Wang<sup>1</sup>, Xudong Miao<sup>1</sup>, Changsong Wang<sup>1</sup>, Ying Chen<sup>1</sup>, Wei Xiang<sup>1,2</sup>,  
Xueyang Zhang<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>School of Environmental Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou Jiangsu

<sup>2</sup>Jiangsu Key Laboratory of Industrial Pollution Control and Resource Reuse, Xuzhou Jiangsu

Email: zhaxuy@163.com

Received: Sep. 5<sup>th</sup>, 2019; accepted: Sep. 23<sup>rd</sup>, 2019; published: Sep. 30<sup>th</sup>, 2019

## Abstract

A series photocatalysts of biochar supported ZnO were prepared by pyrolysis with different biomass at 500°C in muff furnace. The removal properties of prepared photocatalysts toward tetracycline hydrochloride in water were studied. The effects of biomass type, doping ratio, initial concentration of tetracycline hydrochloride and pH value on the removal rate were investigated. The results showed that compared with other biomass, wheat straw based biochar supported ZnO had the maximum tetracycline hydrochloride removal rate of as high as 97.38%. When the doping ratio of biomass and ZnO was 1:1 in weight, the removal rate of tetracycline hydrochloride reached its maximum. The optimal pH value for the tetracycline hydrochloride removal was 7, which was because of the H<sup>+</sup> would corrode ZnO and consume OH<sup>-</sup> at a low pH value, while the OH<sup>-</sup> would react with ZnO to form hydroxyl complex at a high pH value. The initial concentration of tetracycline hydrochloride has an obvious effect on the removal rate, and the higher the concentration, the lower the removal rate.

## Keywords

Photocatalytic, Biochar, Zinc Oxide (ZnO), Antibiotics, Tetracycline Hydrochloride

# 生物炭负载ZnO光催化降解盐酸四环素性能

钟艺<sup>1</sup>, 王燕<sup>1</sup>, 缪旭东<sup>1</sup>, 王昌松<sup>1</sup>, 陈颖<sup>1</sup>, 项玮<sup>1,2</sup>, 张学杨<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>徐州工程学院环境工程学院, 江苏 徐州

<sup>2</sup>江苏省工业污染控制与资源化重点实验室, 江苏 徐州

Email: zhaxuy@163.com

收稿日期: 2019年9月5日; 录用日期: 2019年9月23日; 发布日期: 2019年9月30日

\*通讯作者。

文章引用: 钟艺, 王燕, 缪旭东, 王昌松, 陈颖, 项玮, 张学杨. 生物炭负载 ZnO 光催化降解盐酸四环素性能[J]. 环境保护前沿, 2019, 9(5): 657-663. DOI: 10.12677/aep.2019.95088

## 摘要

实验以不同生物质为原料在500℃下用马弗炉热解制备了一系列生物炭负载型ZnO光催化剂,研究了负载型催化剂通过生物炭吸附与ZnO光催化协同作用对水中盐酸四环素的去除效果。主要探究了不同生物质材料、掺杂比、盐酸四环素的初始浓度以及pH值对去除效果的影响。结果表明:与其他生物质相比,小麦秸秆负载ZnO对盐酸四环素去除效果最佳,去除率可达97.38%;生物质原材料与ZnO的掺杂比为1:1时对盐酸四环素的去除率最高;由于低pH值时H<sup>+</sup>会腐蚀ZnO且消耗OH<sup>-</sup>,而高pH值时OH<sup>-</sup>会与ZnO反应生成羟基配合物,因此pH值为7时去除盐酸四环素效率最高;盐酸四环素的初始浓度对去除率的影响明显,且浓度越高去除效率越低。

## 关键词

光催化, 生物炭, 氧化锌(ZnO), 抗生素, 盐酸四环素

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## 1. 引言

医疗、养殖等行业大量使用抗生素以提高人与动物的免疫力,未被吸收利用的抗生素通过新陈代谢排放进入水环境,造成了水体污染[1]。抗生素进入水环境将会带来一系列危害,如对水生生物造成急性或慢性毒效应,诱导产生金黄色葡萄球菌等抗药菌破坏生态平衡[2]。目前水中抗生素的去除方法主要有催化臭氧氧化、生物降解、光催化降解、微滤、纳滤、超滤、反渗透等膜处理法以及吸附法[3][4]。光催化降解是一种高效、稳定的高级氧化技术,具有能耗低、二次污染少等优点。TiO<sub>2</sub>是最常用的光催化剂,然而ZnO较TiO<sub>2</sub>更加经济且禁带宽度(3.37 eV)高于TiO<sub>2</sub>(3.2 eV),有利于电荷与空穴的分离[5]。陈娟等[6]用两步水热法制成Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/ZnO,发现复合材料降解亚甲基蓝和四环素是单纯ZnO降解效率的246和4500倍。生物炭是一种廉价易得备受关注的新型吸附材料[7],其对抗生素具有良好的吸附性能[8],以生物炭为载体制备负载型光催化剂降解污染物具有良好的创新性。Lu等[9]研究了胡桃木生物炭负载TiO<sub>2</sub>光催化降解甲基橙的效果,结果发现由于生物炭与TiO<sub>2</sub>的协同作用,光催化甲基橙脱色效率可高达96.88%。然而,以生物炭作为抗生素吸附剂与ZnO载体,通过生物炭的吸附及ZnO的光催化作用协同去除水中抗生素的研究鲜有报道。

本实验制备了一系列生物炭负载型ZnO催化剂,借助吸附与光催化的协同作用去除水中盐酸四环素,研究了生物炭原材料类型、生物质与ZnO掺杂比、溶液pH值、盐酸四环素初始浓度等条件对盐酸四环素去除效果的影响,以期为处理抗生素废水提供新思路。

## 2. 实验材料与方法

### 2.1. 主要仪器和试剂

多功能光催化反应仪(BILON-R-BA),上海比朗仪器有限公司;紫外可见分光光度计(L6S),上海仪电科学仪器股份有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet IS10),美国赛默飞世尔科技公司;孔径与比

表面积分析仪(kubo X1000),北京彼奥德电子技术有限公司。盐酸四环素,上海麦克林生物制药公司;氧化锌,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乙酸锌,南京化学试剂股份有限公司,所用药剂均为化学纯。

## 2.2. 实验材料的制备

称取 10 g 乙酸锌溶于 100 mL 去离子水,而后投加 10 g 粉碎后的生物质原材料(小麦秸秆 XM、玉米秸秆 YM、芦苇 LW、松木屑 SM、楠木屑 NM、大豆秸秆 DD、油菜秸秆 YC)并充分搅拌。将混合物移入超声波反应器超声 30 min,而后置于恒温振荡器振荡 24 h (130 rpm, 30°C)使乙酸锌充分进入生物质,利用水浴锅蒸干混合液中的水分而后将混合物移入干燥箱,在 105°C 干燥 2 h。将干燥后的混合物置于马弗炉,在 500°C 下热解 6 h,所得样品根据所用生物质原材料标记为 ZnO/XM、ZnO/YM、ZnO/LW、ZnO/SM、ZnO/NM、ZnO/DD、ZnO/YC。

## 2.3. 实验方法

实验在多功能光催化反应仪中进行,以 500 W 高压汞灯为光源,实验前先将 25 mg/L 盐酸四环素溶液 100 ml 加入石英反应管,而后加入 100 mg 催化剂,启动光源进行实验,间隔时间取样,经 0.22  $\mu\text{m}$  水系滤膜过滤后测定浓度。参照文献[10],用紫外-可见分光光度计测量盐酸四环素浓度,波长为 357 nm,标准曲线为  $y = 0.03174x - 0.00161$ ,  $R^2 = 0.9992$ 。

掺杂比影响实验中 ZnO 与小麦秸秆质量比分别为: 1:3、1:2、1:1.25、1:1、1:0.7、1:0.5。pH 值影响实验中,使用 0.05 mol/L 的 HCl 和 NaOH 将溶液 pH 值分别调至 1、3、5、7、9、11、13。溶液初始浓度影响实验中盐酸四环素浓度分别为 5、10、15、20、25、30 mg/L。pH 值与浓度影响实验所用材料均为 ZnO/XM。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 表征分析

生物炭负载型  $\text{TiO}_2$  催化剂的表面与孔隙结构如表 1 所示。所得负载型催化剂比表面积均较大,其中松木负载 ZnO 比表面积最大为 255.28  $\text{m}^2/\text{g}$ ,而小麦秸秆负载 ZnO 最小为 82.22  $\text{m}^2/\text{g}$ 。此外,与比表面积相对应 ZnO/SM 的孔体积最大为 0.1236  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,而 ZnO/XM 最小只有 0.0427  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。所得材料的不同表面与孔隙结构主要与生物质原材料中木质素、纤维素和半纤维素含量组成不同有关,有文献表明半纤维素和纤维素在高温下易于热解,对孔隙形成的贡献较小,而热稳定性较高的木质素含量与所得生物炭的比表面积、孔容积正相关[11]。此外,孔径分析表明所得负载型光催化剂的孔径以大于 2 nm 的介孔为主。负载型催化剂的上述表面与孔结构直接影响到其对盐酸四环素的吸附作用,进而影响到对抗生素的光催化降解效果。

**Table 1.** Specific surface area and aperture structure of the supported catalysts

**表 1.** 负载催化剂的比表面积与孔隙结构

催化剂	BET( $\text{m}^2/\text{g}$ )	孔体积( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	平均孔径(nm)
ZnO/DD	103.36	0.0514	2.00
ZnO/NM	124.65	0.0783	2.46
ZnO/LW	201.43	0.0745	2.68
ZnO/SM	255.28	0.1236	1.94
ZnO/XM	82.22	0.0427	2.08
ZnO/YC	132.18	0.0711	2.16
ZnO/YM	192.30	0.0896	1.86

负载型 ZnO 与不同负载比的 ZnO/XM 红外光谱分别如图 1 所示。3430  $\text{cm}^{-1}$  附近是羟基伸缩峰，它是由催化剂表面的水分子和羟基伸缩振动引起的，而羟基能够提高催化剂活性[12]。1580  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是 C=C 双键伸缩振动所致。在 860~1050  $\text{cm}^{-1}$  之间的吸收峰是由 C-H 键弯曲振动导致。图 1(b)所示，随着生物质掺杂比的提高所得催化剂的 O-H、C=C 以及 C-H 键均逐渐增强，表明所得催化剂中生物炭量明显增多。O-H 与 C-H 官能团的增加将有助于增强炭的亲水性能，加强生物炭对水中盐酸四环素的吸附[13]。

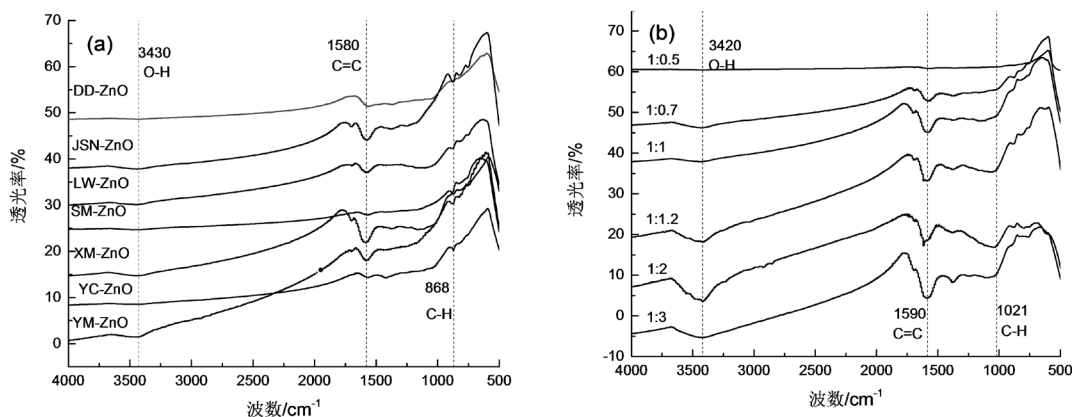


Figure 1. FTIR spectra of (a) different biomass and (b) different doping ratio  
图 1. 红外光谱图(a) 不同生物质原材料; (b) 不同掺杂比

### 3.2. 生物质原材料的影响

不同生物质原材料负载 ZnO 后去除抗生素的效果如图 2 所示。XM 负载 ZnO 去除抗生素效率最高为 97.38%，去除率在 0~5 min 大幅升高，在 5~120 min 趋于平缓，且明显高于其他负载型 ZnO 催化剂。其他生物炭负载型催化剂在 15 min 后对盐酸四环素的去除率趋于平缓，所有催化剂在 120 min 时去除抗生素效率趋于相同为 93.5%~97.38%。空白试验是未投加任何催化剂情况下光照对抗生素的去除效果，结果表明光照条件下盐酸四环素也会降解，但降解效率(44.38%)远低于有催化剂的情况。另外，非负载型的 ZnO 对盐酸四环素的去除率可达 94.5%，略低于生物炭负载型催化剂。生物炭负载型催化剂对盐酸四环素的去除率大多高于 ZnO，这可能是由于生物炭通过吸附作用强化了对盐酸四环素的去除。另有研究表明，碳的存在能有效降低光生电子-空穴的复合率，从而产生更多氧空位，进而提高 ZnO 的光催化性能[14] [15]。

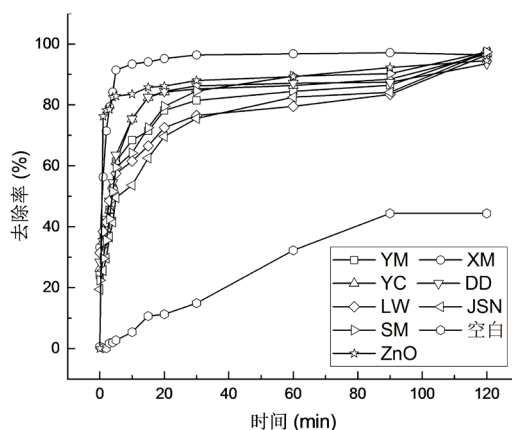


Figure 2. Removal of tetracycline hydrochloride on biochar supported ZnO  
图 2. 生物炭负载型 ZnO 去除盐酸四环素效果

### 3.3. 掺杂比影响

不同的生物质原材料与 ZnO 的掺杂比对所得负载型催化剂去除盐酸四环素的效率影响如图 3 所示。掺杂比为 1:10 与 1:1 的催化剂对盐酸四环素的去除率相差可达 50%，说明不同掺杂比对盐酸四环素的去除率有很大影响。比例为 1:1 时去除率明显高于其他比例，并且不同掺杂比的催化剂都在 60 min 时取得去除率最大值。当炭掺杂比例过小时，一方面生物炭的吸附作用弱，另一方面 ZnO 的光生电子和空穴不能得到有效的分离，导致 ZnO 降解率不高。当炭掺杂比例过大时，可能是过多的炭掺杂成为了电子和空穴的捕获位点，反而促进了电子和空穴的复合，阻碍  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  自由基的生成，从而降低了 ZnO 的光催化性能[16]。当掺杂比例为 1:1 时，能够最有效的阻碍 ZnO 的光生电子和空穴的复合，产生更多的光反应位点，提高 ZnO 的光催化性能[17]。

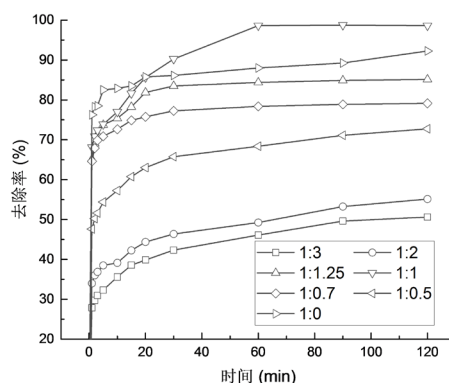


Figure 3. Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride on biochar supported ZnO with different doping ratio  
图 3. 掺杂比对催化剂降解盐酸四环素的影响

### 3.4. pH 值的影响

pH 值对盐酸四环素去除的影响如图 4 所示。强碱条件最不利于盐酸四环素的去除，在酸性条件下去除率较碱性条件下高，在 pH = 7 时，盐酸四环素的降解率最高为 96.63%。盐酸四环素是一种两性物质，其在水溶液的存在形态随 pH 改变而不同[18]。盐酸四环素含有酚羟基、烯醇羟基、二甲氨基[19]，强酸条件下过多的  $\text{H}^+$  离子会消耗  $\text{OH}^-$ ，从而减少空穴与  $\text{OH}^-$  作用生成的氢氧自由基使降解效率降低；此外，过多酸性介质可能会与 ZnO 反应，从而腐蚀 ZnO 降低其光催化活性[20]。pH 过高时，水溶液中的  $\text{OH}^-$  会与 ZnO 反应生成羟基配合物[20]，ZnO 价带空穴的氧化能力降低不利于光催化降解盐酸四环素。

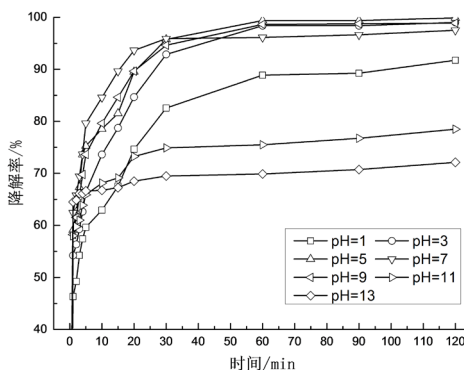


Figure 4. Effect of pH on the photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride on biochar supported ZnO  
图 4. 溶液 pH 值对光催化降解盐酸四环素的影响

### 3.5. 溶液初始浓度的影响

溶液初始浓度对负载型 ZnO 去除盐酸四环素的影响如图 5 所示。在反应的初期(0~30 min), 初始浓度对四环素去除率影响较大, 且初始浓度越大去除率越低。5 min 时, 5 mg/L 的盐酸四环素的去除率为 90%, 而浓度为 30 mg/L 的盐酸四环素去除率仅为 64%。30 min 后各去除率逐渐趋于相同, 对 5 mg/L 与 30 mg/L 的盐酸四环素均达到了 92% 的去除。

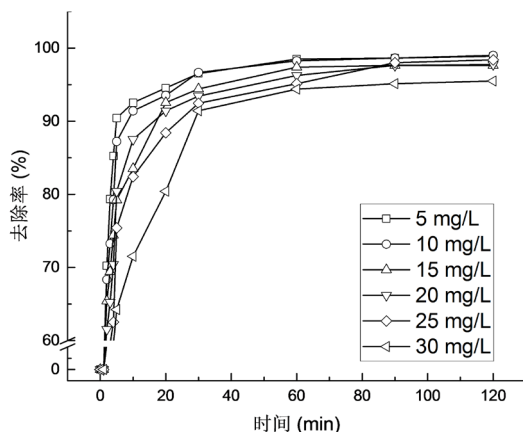


Figure 5. Effect of initial concentration on tetracycline hydrochloride removal  
图 5. 初始浓度对盐酸四环素去除的影响

反应初期, 浓度对盐酸四环素的去除率影响较大, 主要是由于溶液中盐酸四环素会被生物炭吸附并结合在 ZnO/生物炭表面。随着浓度升高, 光照与催化剂剂量不变的条件下 ZnO/生物炭吸附位点有限, 有较多盐酸四环素分子无法及时被吸附到 ZnO/生物炭的孔隙中并降解, 导致盐酸四环素的去除率降低[21]。另一方面, 随着盐酸四环素初始浓度增大, 光催化降解过程的中间产物增多, 其与盐酸四环素的竞争作用也可能是导致去除率下降的一个原因[22]。

## 4. 结论

- 1) 不同生物炭负载 ZnO 催化剂去除水中盐酸四环素的效果有所差别, 小麦秸秆负载 ZnO 对盐酸四环素去除效果最佳, 去除率可达 97.38%。
- 2) 生物质原材料与 ZnO 的掺杂比对盐酸四环素的去除效果有明显影响, 实验条件下当掺杂比为 1:1 时去除水中盐酸四环素的效果最佳。
- 3) 溶液 pH 值对负载型 ZnO 催化剂去除盐酸四环素有影响, 低 pH 值条件下过多的  $H^+$  离子会腐蚀 ZnO 且消耗  $OH^-$ , 高 pH 值条件下水溶液中的  $OH^-$  会与 ZnO 反应生成羟基配合物。
- 4) 盐酸四环素的初始浓度对去除率的影响明显, 并且浓度越高去除效率越低。

## 基金项目

江苏省高等学校自然科学研究重大项目(18KJA610003); 徐州市科技计划项目(KC18150, KC16SS091)。

## 参考文献

- [1] 郑惠东. 水环境中抗生素来源及对健康的影响[J]. 环境卫生学杂志, 2018, 8(1): 73-77.
- [2] 骆俊鹏, 方茹, 史娟娟, 等. 硝酸改性油菜生物炭对四环素的吸附性能研究[J]. 环境科技, 2019, 32(2): 17-23.
- [3] 张学杨, 骆俊鹏, 曹澄澄, 等. 玉米秸秆基生物炭吸附诺氟沙星特性研究[J]. 徐州工程学院学报(自然科学版),

- 2019, 34(2): 54-62.
- [4] 谭珍珍, 张学杨, 骆俊鹏, 等. 小麦秸秆生物炭对四环素的吸附特性研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(2): 32-38.
- [5] Dong, X., Yang, P., Wang, J. and Huang, B. (2015) ZnO Rhombic Sheets of Highly Crystalline Particles and Their Composite with Ag<sub>2</sub>O toward Efficient Photocatalysis. *Chempluschem*, **79**, 1681-1690. <https://doi.org/10.1002/cplu.201402305>
- [6] 程娟, 沈奕, 陈宽, 等. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/ZnO: 一种在可见光下具有优良光催化性能的花状新型复合材料[J]. 催化学报, 2018, 39(4): 810-820.
- [7] 吴晴雯, 孟梁, 张志豪, 等. 芦苇秸秆生物炭对水中菲和 1,1-二氯乙烯的吸附特性[J]. 环境科学, 2016(2): 680-688.
- [8] 谭珍珍, 张学杨, 骆俊鹏, 等. 玉米秸秆生物炭吸附诺氟沙星的影响因素[J]. 安全与环境学报, 2018, 18(6): 348-354.
- [9] Lu, L., Shan, R., Shi, Y. and Wang, S. and Yuan, H. (2019) A Novel TiO<sub>2</sub>/Biochar Composite Catalysts for Photocatalytic Degradation of methyl Orange. *Chemosphere*, **222**, 391-398. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.132>
- [10] 殷宝剑, 武海霞, 吴慧芳, 等. 紫外可见分光光度法应用于抗生素类药物检测[J]. 净水技术, 2017, 36(9): 23-26.
- [11] Zhao, L., Zheng, W. and Cao, X. (2014) Distribution and Evolution of Organic Matter Phases during Biochar Formation and Their Importance in Carbon Loss and Pore Structure. *Chemical Engineering Journal*, **250**, 240-247. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.053>
- [12] 曾飞建, 胡友彪. 改性 TiO<sub>2</sub> 对废水处理光催化效率的影响研究进展[J]. 环境与发展, 2010, 22(2): 88-91.
- [13] 谭珍珍, 张学杨, 王昌松, 等. 椰壳炭对水中阿莫西林的吸附特性[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(4): 252-256.
- [14] 黄雅丽. 碳掺杂氧化锌的制备及性能研究[J]. 化学工程与装备, 2015(12): 35-39+58.
- [15] Yu, W., Zhang, J. and Peng, T. (2016) New Insight into the Enhanced Photocatalytic Activity of N-, C- and S-Doped ZnO Photocatalysts. *Applied Catalysis B Environmental*, **181**, 220-227. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.031>
- [16] 蒋彩娜, 王国方, 周立亚. 碳掺杂 ZnO 的制备及其光催化性能[J]. 桂林理工大学学报, 2017, 37(2): 316-321.
- [17] Muthulingam, S., Lee, I.H. and Uthirakumar, P. (2015) Highly Efficient Degradation of Dyes by Carbon Quantum Dots/N-Doped Zinc Oxide (CQD/N-ZnO) Photocatalyst and Its Compatibility on Three Different Commercial Dyes under Daylight. *Journal of Colloid & Interface Science*, **455**, 101-109. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.046>
- [18] 刘希, 张宇峰, 罗平. 改性花生壳对四环素类抗生素的吸附特性研究[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(5): 35-39.
- [19] 赵雪辉, 蒋彩云, 王玉萍. PVA-I 修饰介孔 TiO<sub>2</sub> 光催化剂对盐酸四环素的光降解[J]. 环境工程学报, 2014, 8(10): 4060-4066.
- [20] 朱鹏飞, 刘梅, 张杰, 等. Fe-Ni 共掺杂 ZnO/凹凸棒光催化降解废水中抗生素性能研究[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(5): 230-234.
- [21] 蒋芬芬, 吴宏海, 成思敏, 等. 针铁矿非均相 Fenton 法降解抗生素的研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2013, 45(5): 83-88.
- [22] 罗力莎, 邹东雷, 辛丙靖, 等. 废水中盐酸四环素的钡掺杂钨酸铋光催化降解[J]. 环境与健康杂志, 2018, 35(4): 68-71.