

引用本文: 张为国, 刘子帆, 鲁凌霄, 刘福强. 硅酸钠改性污泥基水热炭协同吸附水中铜离子/四环素 [J]. 离子交换与吸附, 2026, 42(1): 19-31.

Citation: ZHANG Wei-guo, LIU Zi-fan, LU Ling-xiao, LIU Fu-qiang. Synergistic Adsorption of Copper Ions/Tetracycline in Water by Sodium Silicate Modified Sludge-Based Hydrothermal Carbon [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2026, 42(1): 19-31.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2026)01-0019-13

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2026010019

硅酸钠改性污泥基水热炭协同吸附水中铜离子/四环素*

张为国, 刘子帆, 鲁凌霄, 刘福强**

(南京大学环境学院, 南京 210023)

摘要: 文章采用一步水热法制备硅酸钠改性污泥基水热炭, 并探究其对Cu(II)与四环素(TC)的协同吸附性能及作用机制。硅酸钠改性可显著优化水热炭的孔结构, 所优化的硅酸钠改性污泥基水热炭(CDHC-0.5)不仅具有高比表面积(68.99 m²/g), 还含有羟基、羧基、硅酸盐等多种功能基团。在双组分体系中, 当pH为5时, CDHC-0.5对Cu(II)与TC的吸附量分别为1.595 mmol/g与0.431 mmol/g, 较单组分分别提升了20.20%和112.32%, 协同吸附效应显著。研究表明, 两种污染物的吸附行为均符合准二级动力学模型; 热力学参数分析则证实, 该吸附为自发吸热过程。此外, CDHC-0.5对Cu(II)具有高选择性吸附能力, 分配系数为3569.9 mL/g, 且5次循环后吸附量仍保持在初始吸附量的82%以上。结合吸附前后结构的表征结果, 文章阐明了Cu(II)与TC的吸附机制, 该过程主要包括静电吸引和官能团络合, 硅酸盐与Cu(II)的沉淀反应及Cu(II)金属桥接作用, 共同强化其协同吸附过程。

关键词: 污泥, 水热炭, 铜离子, 四环素, 吸附

中图分类号: TQ424;X703 **文献标志码:** A

1 前言

随着工业化和畜禽养殖业的快速发展, 重金属与抗生素复合污染已成为全球水环境面临的关键挑战。养殖废水中广泛存在重金属(如Cu、Zn等)与抗生素(如四环素类、磺胺类等), 其复合毒性显著高于单一污染物毒性^[1-2]。重金属不仅会破坏微生物代谢功能、抑制植物生长, 还可通过食物链富集威胁人体健康^[3-4]; 抗生素易诱导耐药基因(ARGs)的传播, 加剧公共卫生安全风险^[5-6]。此外, 两类污染物在水环境中通常以多价态复杂络合物的形式存在, 导致常规吸附剂对其吸附量大幅下降, 因此开发具有高吸附量、可协同吸附去除重金属与抗生素的吸

附剂, 具有重要的环境治理意义。

炭基吸附剂种类多、性能优, 其研究与应用发展迅速, 尤其是生物炭等成本低廉且兼具碳减排效益的新材料, 已成为国内外研究热点。市政污泥作为污水处理的副产物, 年产量逐年攀升, 其资源化利用成为实现“双碳”目标的关键环节。污泥富含有机质与矿物成分, 具备转化为高附加值材料的潜力^[7-8]。在此背景下, 水热碳化技术(HTC)因其温和的反应条件(180~250 °C、2~10 MPa)和高效的资源化能力而备受关^[9]。该技术通过水解、缩合等反应将污泥转化为多孔水热炭, 既可减少61%以上的能源消耗^[10], 又能达到“以废治废”的效果。通过引入外源改性剂, 可定向调控水热炭的孔

* 收稿日期: 2025-04-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(项目号51878334)。

作者简介: 张为国(1999—), 硕士研究生。

**通信作者: 刘福强, E-mail: lfq@nju.edu.cn。

隙结构与表面官能团, 增强其对重金属和抗生素的协同吸附能力, 为污泥低碳资源化与复合污染治理提供了一条创新路径。硅酸钠因具有阴离子骨架结构、成本低且稳定性高, 被认为是一种优良的改性试剂。在水热反应过程中, 硅酸钠不仅能促进炭材料形成微孔或介孔结构, 显著提高材料的比表面积, 其水解生成的硅酸盐基团还可在炭材料表面构筑硅羟基官能团, 有效增强吸附剂对污染物的吸附能力。

本文基于 HTC, 采用一步水热法合成硅酸钠改性污泥基水热炭。该方法耦合污泥内源金属及外源硅酸钠的双重改性作用, 通过结构表征、pH 影响、吸附动力学、吸附等温线、吸附热力学等, 系统分析其在单/双组分体系中对 Cu(II) 和盐酸四环素 (TC) 的吸附特性及再生性能, 并深入分析其主导作用机制。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

试剂: 九水合硅酸钠 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 购自上海阿拉丁生化科技有限公司; 氯化铜 (CuCl_2)、盐酸 (HCl)、氢氧化钠 (NaOH) 购自国药集团化学试剂有限公司; TC 购自上海麦克林生化科技股份有限公司。所有实验溶液均采用四川优普超纯科技有限公司 UPT-I-20T 型超纯水机制备的超纯水 (电阻率 $> 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 配制。

仪器: NBL 3602i 型电子天平, 艾德姆衡器 (武汉) 有限公司; ML204T/02 型分析天平, 梅

特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司; FE20K 型 pH 计, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司; 移液枪, 德国 Eppendorf 公司; S82-2A 六联六工位数显磁力搅拌器, 常州朗越仪器制造有限公司; DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司; TG16-WS 型台式高速离心机, 湘仪集团有限公司; iCAP 6000 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES)、FEG 650 型热场发射扫描电子显微镜 (SEM)、TriStar II 3020 型全自动比表面积及孔隙分析仪 (BET)、Nicolet iS20 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、ESCALAB 250XI 型射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; NanoBrook-Omni Zeta 型电位分析仪, 美国 Brookhaven Instruments 公司。

2.2 硅酸钠改性污泥基水热炭 (CDHC-x) 的制备

实验原料污泥取自南京市某污水处理厂的脱水污泥, 含水率约为 63%。污泥经 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干、研磨后, 标记为 CD。称取 1.0 g CD 粉末与不同质量 (0、0.5、1.0、2.0 g) 的硅酸钠, 加入 50 mL 超纯水中混合均匀, 随后转移至反应釜内。将反应釜置于烘箱中, 在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 12 h; 待冷却到室温后, 对产物进行固液分离, 并用去离子水多次洗涤以去除杂质。将所得固体置于 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下真空干燥, 得到硅酸钠改性污泥基水热炭样品, 根据硅酸钠投加量标记为 CDHC-x (x 表示硅酸钠的投加量)。CDHC-x 水热炭制备流程如图 1 所示。

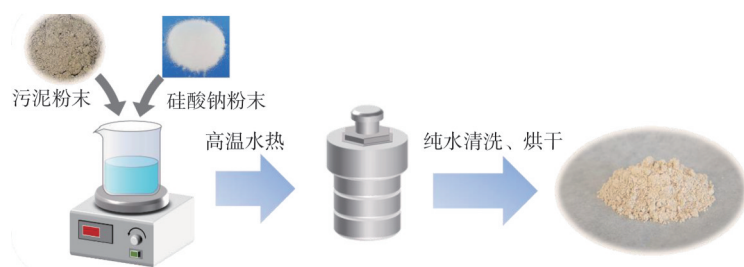


图 1 CDHC-x 水热炭的制备流程。

Figure 1 The preparation process of CDHC-x hydrothermal carbon.

2.3 实验步骤与方法

2.3.1 pH 值对吸附的影响

配置初始浓度为 1.0 mmol/L 的 Cu(II) 溶液; 配置初始浓度为 1.0 mmol/L 的 Cu(II) 和 0.2 mmol/L 的 TC 复合溶液, 调整初始 pH 值为 1、2、3、4、

5; 配置初始浓度为 0.2 mmol/L 的 TC 溶液, 调整初始 pH 值为 3、5、7、9、11。分别量取 50 mL 上述溶液置于 60 mL 棕色玻璃瓶中, 加入 0.02 g CDHC-x 水热炭, 随后将玻璃瓶置于 298 K 的振荡箱中, 以 160 r/min 的转速反应 24 h 以确保吸

附平衡, 最后计算材料的平衡吸附量。

2.3.2 吸附动力学实验

配置初始pH为5的Cu(II)-TC复合溶液, 其中Cu(II)初始浓度为1.0 mmol/L, TC初始浓度为0.2 mmol/L。量取250 mL复合溶液置于棕色锥形瓶中, 并加入一定量的CDHC-*x*水热炭, 随后将锥形瓶置于298 K的恒温振荡箱中, 以160 r/min的转速吸附48 h。实验过程中, 分别在5 min、10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、1 h、2 h、3 h、4 h、6 h、8 h、10 h、12 h、24 h、36 h及48 h时取样测试, 计算不同时间点的吸附量, 并采用吸附动力学模型进行拟合分析。

2.3.3 吸附等温线实验

配置初始pH为5的Cu(II)-TC复合溶液, 其初始浓度按Cu-TC分别设定为0.1-0.02、0.2-0.04、0.5-0.1、1.0-0.2和2.0-0.4 mmol/L。量取50 mL复合溶液置于60 mL棕色玻璃瓶中, 并加入0.02 g CDHC-*x*水热炭, 随后将玻璃瓶置于298 K的振荡箱中, 以160 r/min的转速反应24 h以确保吸附平衡, 最后计算平衡吸附量。

2.3.4 吸附热力学实验

配置初始pH为5的Cu(II)-TC复合溶液, 其中Cu(II)初始浓度为1.0 mmol/L, TC初始浓度为0.2 mmol/L, 量取50 mL复合溶液置于60 mL棕色玻璃瓶中, 并加入0.02 g CDHC-0.5水热炭。随后将玻璃瓶分别置于温度为288、293、298、303、308和313 K的恒温振荡箱中, 以160 r/min的转速振荡反应24 h以确保吸附平衡, 计算平衡吸附量并采用吸附热力学模型进行拟合分析。

2.3.5 共存物质干扰实验

配制初始pH为5的Cu(II)-TC复合溶液, 其中Cu(II)初始浓度为1.0 mmol/L, TC初始浓度为0.2 mmol/L, 向该复合溶液中分别添加不同浓度的无机盐(NaCl、KCl、MgCl₂、CaCl₂)或腐殖酸(HA)。无机盐浓度设定为0、1.0、10.0和100.0 mmol/L, HA浓度设定为0、5.0、10.0和20.0 mg/L。量取50 mL上述溶液置于60 mL棕色玻璃瓶中, 并加入0.02 g CDHC-0.5水热炭, 在298 K的振荡箱中以160 r/min的转速反应24 h至吸附平衡, 最后计算平衡吸附量。

2.3.6 循环再生实验

过滤吸附后的CDHC-0.5水热炭, 采用0.1 mol/L的HCl溶液作为脱附剂, 脱附24 h后进行循环

吸附并计算吸附量。重复上述步骤5次, 以评估其循环再生性能。

2.3.7 静态吸附选择性实验

配置初始pH为5的Cu(II)-Zn(II)-Cd(II)-TC混合溶液, 其中Cu(II)、Zn(II)、Cd(II)初始浓度均为1.0 mmol/L, TC初始浓度为0.2 mmol/L。量取50 mL复合溶液置于60 mL棕色玻璃瓶中, 并加入0.02 g CDHC-0.5水热炭, 在298 K的振荡箱中以160 r/min的转速反应24 h至吸附平衡, 计算各重金属的平衡吸附量、分配系数和选择性系数。

2.3.8 铜预负载体系实验

配置初始pH为5的Cu(II)溶液, 初始浓度设置为0.05、0.10、0.50、1.0和2.0 mmol/L, 量取50 mL各浓度溶液置于60 mL棕色玻璃瓶中, 并加入0.02 g CDHC-0.5水热炭, 在298 K下以160 r/min的转速振荡反应24 h至吸附平衡。随后, 过滤出不同Cu(II)负载量的CDHC-0.5水热炭并计算其铜负载量。配制初始pH为5、TC初始浓度为0.2 mmol/L的单组分溶液, 量取50 mL该溶液置于60 mL棕色玻璃瓶中, 并加入0.02 g上述不同铜负载量的CDHC-0.5水热炭, 在298 K下以160 r/min的转速振荡反应24 h至吸附平衡, 最后计算平衡吸附量。

2.4 主要数理方程

采用准一级动力学模型(PFOM)和准二级动力学模型(PSOM)对吸附过程进行拟合^[11], PFOM方程如式(1)所示, PSOM如式(2)、式(3)所示:

$$\ln(Q_c - Q_t) = \ln Q_c - k_1 t \quad (1)$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_c^2 t}{1 + k_2 Q_c t} \quad (2)$$

$$h = k_2 Q_c^2 \quad (3)$$

式中: Q_c 为吸附质平衡吸附量, mmol/g; Q_t 为吸附 t 时刻的瞬时吸附量, mmol/g; k_1 为准一级动力学常数, h^{-1} ; k_2 为准二级动力学常数, $g/(mmol \cdot h)$; h 为准二级吸附速率常数, $mmol/(g \cdot h)$ 。

采用Langmuir和Freundlich两种等温模型对吸附过程进行拟合^[12], Langmuir模型方程如式(4)所示, Freundlich模型方程如式(5)所示:

$$\frac{C_c}{Q_c} = \frac{C_c}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m} \quad (4)$$

$$\lg Q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (5)$$

式中： C_e 为吸附质平衡浓度，mmol/L； Q_m 为Langmuir拟合最大吸附量，mmol/g； b 为Langmuir吸附常数，L/mmol； K_f 为Freundlich亲和性系数； $\frac{1}{n}$ 为吸附强度因子，值越小表明越易吸附。

吸附热力学方程如式(6)~(9)所示^[13]：

$$K_d = \frac{1000Q_e}{C_e} \quad (6)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (7)$$

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 + T\Delta S^0 \quad (8)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (9)$$

式中： ΔG^0 为吉布斯自由能，kJ/mol， $\Delta G^0 < 0$ 时吸附自发进行， $\Delta G^0 > 0$ 时则需外界能量驱动； ΔH^0 为吸附焓变，kJ/mol， $\Delta H^0 < 0$ 时吸附为放热过程， $\Delta H^0 > 0$ 时则为吸热过程； ΔS^0 为吸附熵变，kJ/(mol·K)，反映吸附过程有序或无序； R 为热力学常数，一般取8.314 J/(mol·K)； T 为吸附温度，K； K_d 为分配系数，mL/g。

两种吸附质 K_d 的比值为选择性系数(α_B^A)，表示混合体系中吸附剂对某一特定组分的选择性吸附能力^[14]，按式(10)计算。

$$\alpha_B^A = \frac{K_{d,A}}{K_{d,B}} \quad (10)$$

3 结果与讨论

3.1 CDHC-x的表征和分析

图2展示了CDHC和CDHC-0.5水热炭的SEM图像及对应的EDS-Mapping元素分布结果。SEM图像显示，未改性的污泥基水热炭(CDHC)表面相对平整，呈现典型无定形碳材料的块状结构形貌，同时表面附着细小的纳米颗粒，这可能归因于原始污泥(CD)中Si、Al、Ca等元素在水热过程中形成的氧化物^[15]。相比之下，经硅酸钠改性后，CDHC-0.5水热炭表面形成明显的三维褶皱结构，表面粗糙度显著提升，这种结构特征更有利于暴露材料表面的活性位点^[16-17]。EDS-Mapping元素分析结果显示，CDHC-0.5水热炭中Si元素的含量显著提升且分布均匀，证实了硅酸钠已成功改性。由表1的孔结构分析结果可知，与CDHC相比，CDHC-0.5水热炭的比表面积增加了48.24% (达到68.99 m²/g)，孔体积提升了147.06%，平均孔径增大并呈现以介孔为主的结构特征。需要注意，随着硅酸钠投加量的增加，水热炭的比表面积呈递增趋势，说明硅酸钠改性能有效优化孔结构，从而提升其对目标污染物的吸附能力。

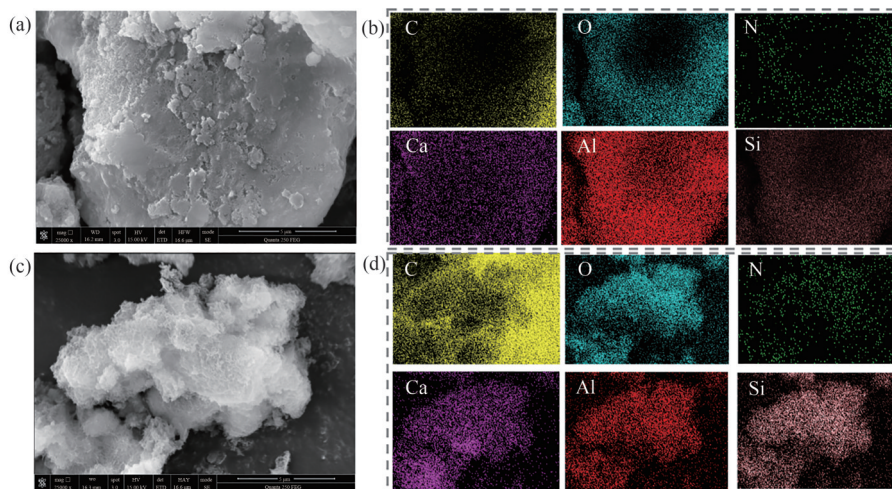


图2 (a) CDHC、(c) CDHC-0.5的SEM图像和(b) CDHC、(d) CDHC-0.5的EDS-Mapping图像。

Figure 2 (a) SEM images of CDHC and (c) CDHC-0.5, and (b) EDS-Mapping images of CDHC and (d) CDHC-0.5.

CDHC-x水热炭元素分析结果(表2)表明，CDHC-0.5水热炭中Ca和Al元素的质量分数分别达到5.90%和7.94%，这类金属元素的存在可增强材料对TC的吸附亲和力^[18]。同时，该材料

中O和N元素的质量分数分别为42.79%和1.66%，这些元素构成的功能基团可通过配位作用提高材料对Cu(II)与TC的吸附性能^[19]。

为进一步探究硅酸钠改性后水热炭表面官

表1 CDHC-x水热炭孔结构分析结果。

吸附剂	比表面积 (m ² /g)	孔体积 (cm ³ /g)	平均孔径 (nm)
CDHC	46.54	0.17	12.32
CDHC-0.5	68.99	0.42	22.51
CDHC-1.0	92.32	0.53	23.32
CDHC-2.0	108.71	0.64	25.39

表2 CDHC-x水热炭元素分析结果。

吸附剂	质量分数 (%)					
	C	O	N	Ca	Al	Si
CDHC	32.94	44.61	2.75	4.26	12.79	2.05
CDHC-0.5	32.52	42.79	1.66	5.90	7.94	8.58
CDHC-1.0	22.11	48.69	0.85	6.19	7.05	14.59
CDHC-2.0	17.68	51.28	0.77	6.87	5.06	17.90

能团的变化, 图3展示了材料的FTIR谱图。结果显示, 在3446~3465 cm⁻¹波数内出现的特征峰对应—OH的伸缩振动, 而1644~1650 cm⁻¹处的吸收峰则对应—COO—的不对称伸缩振动^[20-22], 这表明水热炭表面富含含氧官能团, 此类官能团可通过氢键或静电作用有效吸附目标污染物。需要注意, 在1012~1037 cm⁻¹波数内观察到的特征峰可归因于C—O和Si—O键的共同振动^[23], 且该特征峰的强度随硅酸钠投加量的增加而显著增强, 这一现象进一步验证了硅酸盐基团已成功负载于水热炭表面。

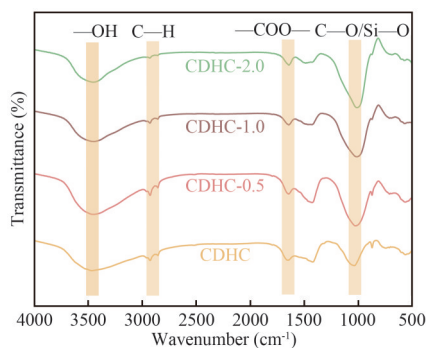
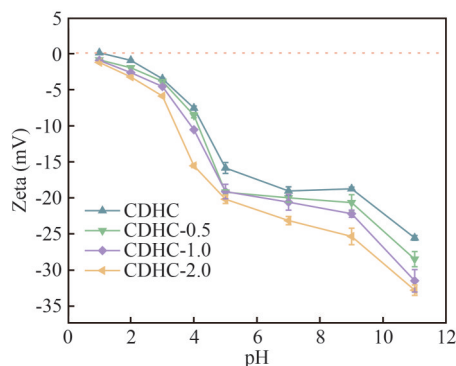
**图3** CDHC-x水热炭FTIR谱图。**Figure 3** CDHC-x hydrothermal carbon FTIR spectrum.

图4展示了CDHC-x水热炭的Zeta电位。CDHC-x水热炭表面因富含羟基、羧基等含氧官能团而整体呈现负电性; 由于硅酸盐基团同样

带有负电荷, 随着硅酸钠投加量的增大, CDHC-x的Zeta电位进一步向负方向移动。在pH=5的条件下, CDHC-0.5水热炭的Zeta电位达到-19.22 mV, 使其可通过静电引力作用提升对带正电污染物的吸附能力。

**图4** CDHC-x水热炭的Zeta电位。**Figure 4** The Zeta potential of CDHC-x hydrothermal carbon.

3.2 CDHC-x吸附Cu(II)与TC的影响因素与规律

3.2.1 pH影响规律

图5展示了pH对CDHC-x水热炭在单/双组分下吸附Cu(II)和TC的影响规律。在单组分体系中, 随着pH的升高, CDHC-0.5对Cu(II)的吸附量呈上升趋势, 在pH=5时达到最大, 为1.327 mmol/g。在酸性条件(pH=1~3)下, 吸附剂表面官能团的质子化效应以及H⁺与Cu(II)之间的竞争吸附作用共同抑制了Cu(II)的吸附^[24]。与之相反, CDHC-0.5对TC的吸附量呈现pH依赖性下降趋势, 在pH=3时达到最大, 为0.203 mmol/g。这主要归因于静电相互作用机制的转变: 在pH=3时, CDHC-0.5与TC分子间存在静电吸引作用; 而随着pH的增大, TC分子表面电荷性质发生改变, 导致静电相互作用由吸引转变为排斥, 从而降低材料对TC的吸附性能^[25-26]。在双组分体系中, Cu(II)和TC的吸附行为与单组分体系中Cu(II)的吸附规律相似, 表明TC可能通过与Cu(II)形成金属-有机络合物的方式被共同去除。需要注意, 在pH=5时, 双组分中CDHC-0.5对Cu(II)和TC的吸附量分别为1.595 mmol/g和0.431 mmol/g, 较单组分分别提高了20.20%和112.32%, 表现出显著的协同吸附效应。

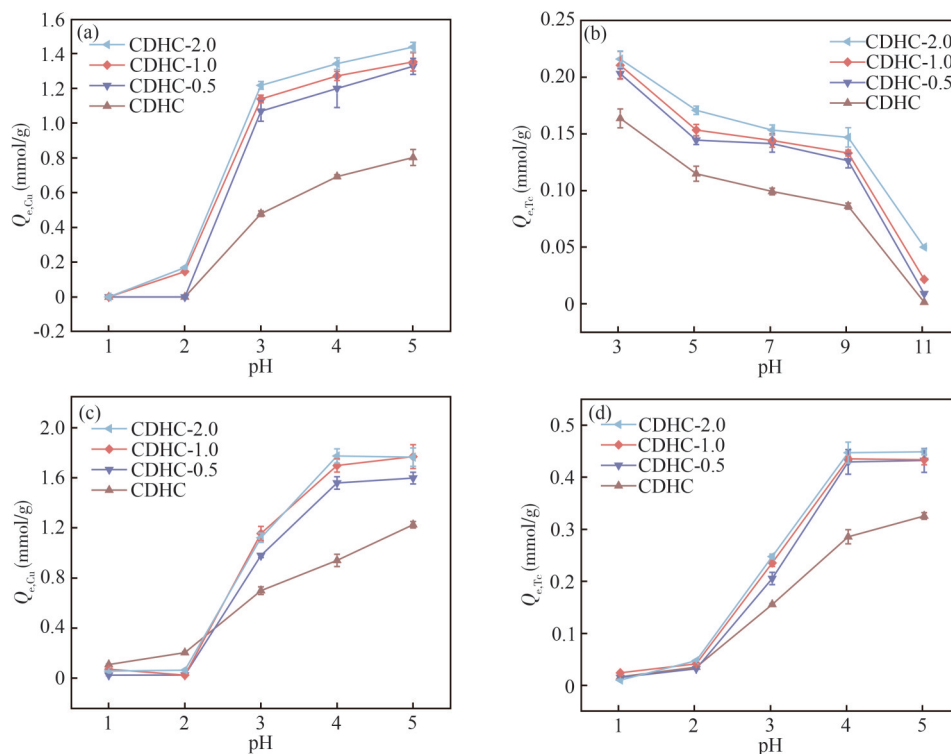


图5 pH对CDHC- x 水热炭在单组分下吸附 (a) Cu(II) 和 (b) TC 以及在双组分下吸附 (c) Cu(II) 和 (d) TC 的影响。

Figure 5 The influence of pH on the adsorption of (a) Cu(II) and (b) TC by CDHC- x hydrothermal carbon under single-component conditions and (c) Cu(II) and (d) TC under two-component conditions.

3.2.2 吸附动力学

表3为CDHC- x 水热炭对Cu(II)和TC的吸附动力学拟合结果。由决定系数(R^2)可知,Cu(II)和TC在CDHC- x 水热炭上的吸附过程均符合PSOM($R^2 > 0.9$),这表明两者的吸附速率均受化学吸附限制^[27]。其中,CDHC-0.5水热炭对Cu(II)

和TC的吸附速率常数(h)分别为0.827 mmol/(g·h)和5.566 mmol/(g·h);与未改性的CDHC相比,Cu(II)的吸附速率未发生显著变化,而TC的吸附速率则提升了932.65%。这一差异主要归因于硅酸钠改性诱导的孔结构优化,该结构特性更有利于TC分子的扩散与吸附^[28]。

表3 吸附动力学拟合结果。

Table 3 Results of adsorption kinetics fitting.

污染物	吸附剂	PFOM			PSOM			
		$Q_{e,cal}$ (mmol/g)	k_1 (1/h)	R^2	$Q_{e,cal}$ (mmol/g)	k_2 (g/(mmol·h))	h (mmol/(g·h))	R^2
Cu(II)	CDHC	0.943	0.686	0.875	1.055	0.819	0.911	0.926
	CDHC-0.5	1.213	0.484	0.875	1.378	0.436	0.827	0.948
	CDHC-1.0	1.209	0.697	0.821	1.345	0.711	1.286	0.954
	CDHC-2.0	1.319	0.486	0.778	1.362	0.666	1.235	0.944
TC	CDHC	0.198	1.584	0.744	0.209	12.34	0.539	0.954
	CDHC-0.5	0.205	16.86	0.855	0.213	122.7	5.566	0.911
	CDHC-1.0	0.216	22.23	0.902	0.221	188.7	9.216	0.932
	CDHC-2.0	0.232	19.68	0.867	0.239	190.8	10.89	0.945

3.2.3 吸附等温线

表4为CDHC- x 水热炭对Cu(II)和TC的吸

附等温线拟合结果。根据Langmuir模型的拟合结果($R^2 > 0.95$),Cu(II)和TC在CDHC- x 水热炭

上的吸附行为均符合单层吸附特征^[29]。CDHC-0.5 水热炭对 Cu(II) 和 TC 的理论最大吸附量分别达到 2.079 mmol/g 和 2.544 mmol/g; 与未改性的

CDHC 相比, 其吸附性能分别提升了 13.35% 和 181.10%, 充分证实了硅酸钠改性对材料吸附性能的优化作用。

表4 吸附等温线拟合结果。

Table 4 Results of adsorption isotherm fitting.

污染物	吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		Q_m (mmol/g)	b (L/mmol)	R^2	K_f	n	R^2
Cu(II)	CDHC	1.834	17.660	0.961	1.712	2.504	0.894
	CDHC-0.5	2.079	16.450	0.999	1.982	1.806	0.972
	CDHC-1.0	2.115	9.735	0.981	1.471	2.938	0.925
	CDHC-2.0	3.031	2.801	0.958	2.171	3.492	0.875
TC	CDHC	0.905	3.709	0.983	1.009	1.547	0.952
	CDHC-0.5	2.544	0.336	0.992	1.995	1.083	0.993
	CDHC-1.0	3.074	0.879	0.995	1.757	1.175	0.990
	CDHC-2.0	3.252	0.856	0.996	2.303	1.504	0.996

3.2.4 吸附热力学

表5为CDHC-0.5水热炭对Cu(II)和TC的吸附热力学拟合结果。在293~313 K内, ΔG^0 均<0, 且其绝对值随温度升高而增大, 表明该吸附过程为自发性反应, 温度升高有利于吸附进行^[30]。 ΔH^0 和 ΔS^0 均>0, 表明CDHC-0.5水热炭对Cu(II)和TC的吸附属于熵增型吸热过程^[31,32]。

表5 吸附热力学拟合结果。

Table 5 Adsorption thermodynamic fitting results.

污染物	温度 (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol/K)	R^2
Cu(II)	288	-20.50	13.80	118.78	0.952
	293	-20.86			
	298	-21.38			
	303	-21.91			
	308	-22.51			
	313	-23.58			
TC	288	-24.59	5.97	106.32	0.951
	293	-25.22			
	298	-25.77			
	303	-26.25			
	308	-26.78			
	313	-27.27			

3.2.5 共存物质干扰实验

常见的重金属和抗生素复合废水(如养殖废水)通常含有大量无机盐与有机物, 研究这些共存物质对吸附量的影响有助于评估吸附剂在实

际应用中的潜力。图6展示了双组分体系下共存物质对CDHC-0.5水热炭吸附Cu(II)和TC性能的影响, 结果表明, 当体系中存在1~100 mmol/L的Na⁺和K⁺时, CDHC-0.5水热炭对Cu(II)和TC的吸附量均得到促进, 最高可提升16.1%。这可能是由于Na⁺和K⁺可与TC分子发生相互作用, 改变其分子形态, 从而增强了TC与吸附剂之间的亲和力; 而吸附于水热炭表面的TC分子可为Cu(II)提供额外的吸附位点, 进一步提高Cu(II)的吸附量。与之相反, Mg²⁺和Ca²⁺的存在对吸附量产生显著的抑制作用, 其中Ca²⁺的影响尤为突出。当Ca²⁺浓度达到100 mmol/L时, CDHC-0.5水热炭对Cu(II)和TC的吸附量分别下降29.57%和79.21%。这一现象归因于Ca²⁺较大的离子半径增强了其与污染物间的竞争吸附作用, 从而抑制吸附过程^[30]。HA的存在同样抑制了CDHC-0.5水热炭的吸附性能: 当HA浓度为20 mg/L时, Cu(II)和TC的吸附量分别下降17.09%和21.05%。究其原因, 一方面HA可通过竞争吸附位点与吸附剂结合, 且能通过氢键与水热炭表面相互作用, 进而抑制Cu(II)的吸附; 另一方面, HA可与Cu(II)发生络合反应, 并与TC竞争吸附位点, 最终导致TC的吸附量进一步降低^[23]。

3.2.6 循环再生性能

采用0.1 mol/L的HCl溶液作为脱附剂, 对CDHC-0.5水热炭进行循环再生性能测试, 结果如图7所示。5次循环再生后, CDHC-0.5水热炭对

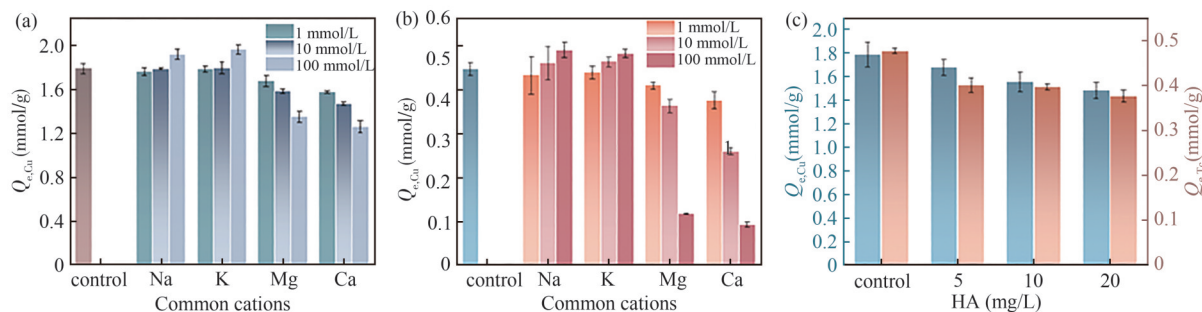


图6 共存物质对CDHC-0.5水热炭吸附Cu(II)和TC性能的影响。

Figure 6 The influence of coexisting substances on the adsorption performance of Cu(II) and TC by CDHC-0.5 hydrothermal carbon.

Cu(II)和TC的吸附量仍分别保持在1.356 mmol/g和0.342 mmol/g,分别为初始吸附容量的85.06%和82.17%。吸附性能的轻微衰减主要与脱附过程中材料表面残留的污染物有关,未被完全脱附的污染物占据了部分活性位点^[33]。总体而言,CDHC-0.5水热炭展现出良好的循环再生性能,表明其具有广阔的实际应用前景。

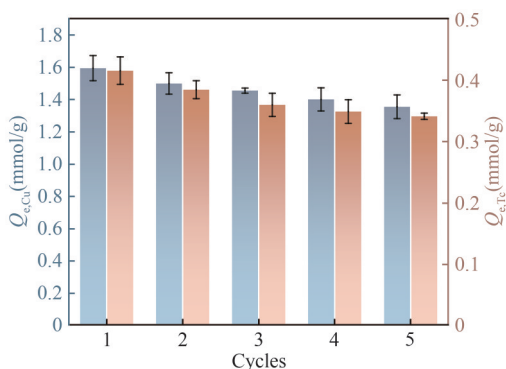


图7 CDHC-0.5水热炭对Cu(II)和TC的循环再生性能。

Figure 7 Cyclic regeneration performance of CDHC-0.5 hydrothermal carbon for Cu(II) and TC.

3.2.7 静态吸附选择性

吸附选择性是指在多组分体系中,吸附剂对某种吸附质的选择性吸附程度,其强弱可用分配系数 K_d 表示, K_d 值越大,表明吸附剂对该吸附质的亲和力越强^[14]。图8展示了CDHC-0.5水热炭在Cu(II)-Zn(II)-Cd(II)-TC复合体系中对重金属的吸附选择性。结果表明,分配系数 $K_{d,Cu(II)}$ 、 $K_{d,Zn(II)}$ 、 $K_{d,Cd(II)}$ 分别为3569.9、0、63.2 mL/g,表明CDHC-0.5水热炭对3种重金属离子的亲和力顺序为Cu(II) \gg Cd(II) $>$ Zn(II)。进一步分析选择性系数, $\alpha_{Zn(II)}^{Cu(II)}$ 趋向于 $+\infty$, $\alpha_{Cd(II)}^{Cu(II)}$ 为56.481,这一结果充分证实了CDHC-0.5水热炭

在混合体系中具有优异的Cu(II)选择性去除能力。

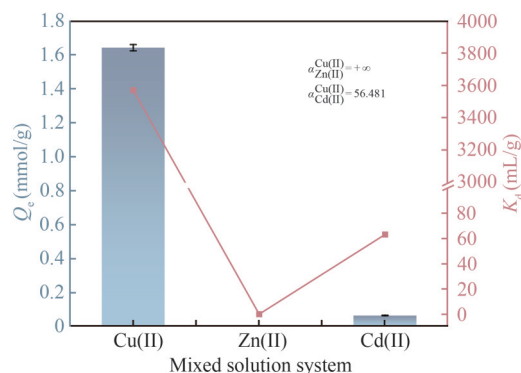


图8 CDHC-0.5在Cu(II)-Zn(II)-Cd(II)-TC体系中对重金属的吸附选择性。

Figure 8 Adsorption selectivity of CDHC-0.5 for heavy metals in Cu(II)-Zn(II)-Cd(II)-TC system.

3.3 吸附机制分析

3.3.1 铜预负载体系实验结果

为深入探究双组分体系下TC的吸附机制,本文开展了Cu(II)预负载CDHC-0.5水热炭对TC的吸附实验,结果如图9所示。当Cu(II)负载量为0.153 mmol/g时(表6),CDHC-0.5水热炭对TC的吸附量较未负载时提升了134.92%,且随着负载量的增加,TC吸附量逐步提升。这是由于负载于水热炭表面的Cu(II)作为新的吸附位点,在CDHC-0.5水热炭和TC之间起到“桥梁”作用^[34],从而增大了TC的吸附量。

3.3.2 吸附前后FTIR分析

为明确吸附过程中发挥关键作用的官能团,本文以CDHC-0.5水热炭为代表,对比分析其吸附前后的FTIR谱图(图10)。结果显示,在吸附Cu(II)、TC和Cu(II)+TC后,—OH的特征吸收

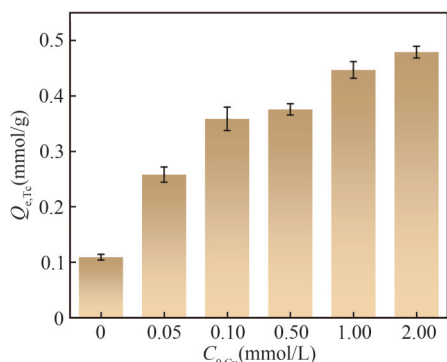


图9 Cu(II) 预负载体系中CDHC-0.5水热炭对TC的吸附量。

Figure 9 The adsorption capacity of TC by CDHC-0.5 hydrothermal carbon in the Cu(II) preloaded system.

表6 预负载体系下Cu(II)负载量。

Table 6 Copper loading capacity under preload system.

$C_{0,Cu(II)}$ (mmol/L)	0.05	0.1	0.5	1.0	2.0
负载量 (mmol/g)	0.153	0.281	0.834	1.156	1.192

峰分别移动至 3437.79、3429.47 和 3416.44 cm^{-1} ，—COO—的特征吸收峰分别移动至 1647.14、1647.48 和 1617.18 cm^{-1} ，C—O/Si—O的特征吸收峰则分别移动至 1021.26、1020.65 和 1019.83 cm^{-1} 。这些变化表明，CDHC-0.5 水热炭表面的含氧官能团在吸附过程中发挥了关键作用。

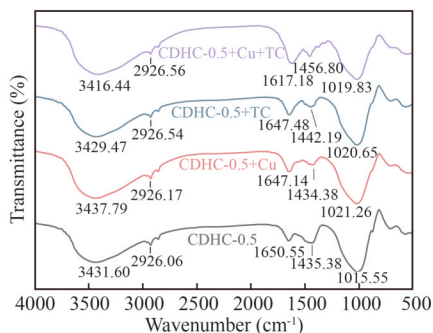


图10 CDHC-0.5水热炭吸附前后的FTIR谱图。

Figure 10 FTIR spectra of CDHC-0.5 before and after hydrothermal carbon adsorption.

3.3.3 吸附前后XPS分析

图 11 为 CDHC-0.5 水热炭吸附前后的 XPS 谱图。在全谱图中 (图 11(a)), 可观察到对应 Cu 2p 和 N 1s 的特征峰信号, 证实 Cu(II) 与 TC 已成功吸附于水热炭表面。在 C 1s 高分辨率光谱图中 (图 11(b)), 谱峰可拟合为 3 个特征峰, 分别对应 C—H/C—C、C—O 和 C=O。吸附 Cu(II) 后, C—O 和 C=O 的特征峰分别向低结合能方

向位移至 286.33 eV 和 288.49 eV, 并且相应的峰面积比例发生了变化, 表明含氧官能团在 Cu(II) 的吸附过程中发挥了重要作用^[35]。在 O 1s 高分辨率光谱中 (图 11(c)), 在 531.26 eV 和 532.33 eV 处, 分别对应水热炭中的 C=O 和 C—OH 峰。吸附 Cu(II) 后, 这两个特征峰的结合能分别位移至 531.51 和 532.32 eV, 且二者的峰面积比由 69.03% 和 30.97% 变化为 71.60% 和 28.40%, 表明 CDHC-0.5 水热炭表面的羟基官能团在吸附过程中与 Cu(II) 发生了络合反应^[36]。吸附 TC 后, C=O 的峰面积占比显著下降, 从 69.03% 降至 42.18%, 表明 TC 主要通过与水热炭表面的 C=O 官能团结合进行吸附。在双组分体系下, 两个特征峰的变化趋势与单独吸附 Cu(II) 时相似, 这一结果进一步支持了 TC 主要以络合态形式吸附于水热炭的结论。在 Al 2p 高分辨率光谱图中 (图 11(d)), 吸附 TC 后在 74.94 eV 处出现了一个新的特征峰, 对应 Al—O 键, 其峰面积占比达 32.97%。这一现象表明, TC 分子能够与 CDHC-0.5 水热炭表面的铝元素发生相互作用, 形成络合物^[15,37]。在 Cu 2p 高分辨率光谱图中 (图 11(e)), 吸附 Cu(II) 后的主峰可拟合为 3 个特征峰。其中, Cu-1 峰对应 CuSiO₃ 类沉淀, 表明吸附过程中存在共沉淀效应; Cu-2 峰对应 Cu(II) 与吸附剂表面官能团形成的复合物, 表明 Cu(II) 与 CDHC-0.5 水热炭表面官能团发生了络合作用; Cu-3 峰则对应游离态 Cu(II), 表明 Cu(II) 可通过孔隙填充作用负载于吸附剂表面^[23]。在 Cu(II) 与 TC 共吸附后, 这 3 个特征峰的结合能分别移动至 934.95、933.36 和 936.38 eV, 相对含量也相应变化为 37.76%、48.18% 和 14.06%。这一结果表明, TC 也参与了 Cu(II) 与吸附剂之间的相互作用^[34]。

综上所述, CDHC-0.5 水热炭展现出优异的污染物去除性能, 其作用机制可归纳为以下 4 个方面 (图 12): (1) CDHC-0.5 水热炭可通过静电吸引作用捕获带正电的 Cu(II) 和 TC; (2) 丰富的含氧官能团 (如羟基和羧基) 及负载金属为污染物提供了多重结合位点, 可通过络合作用和离子交换实现 Cu(II) 与 TC 的高效去除; (3) 表面负载的硅酸盐基团能与 Cu(II) 发生沉淀反应, 生成稳定的 CuSiO₃ 沉淀物; (4) 已吸附的 Cu(II) 可作为新的活性位点, 通过金属桥接作用显著增强 TC 的吸附能力。

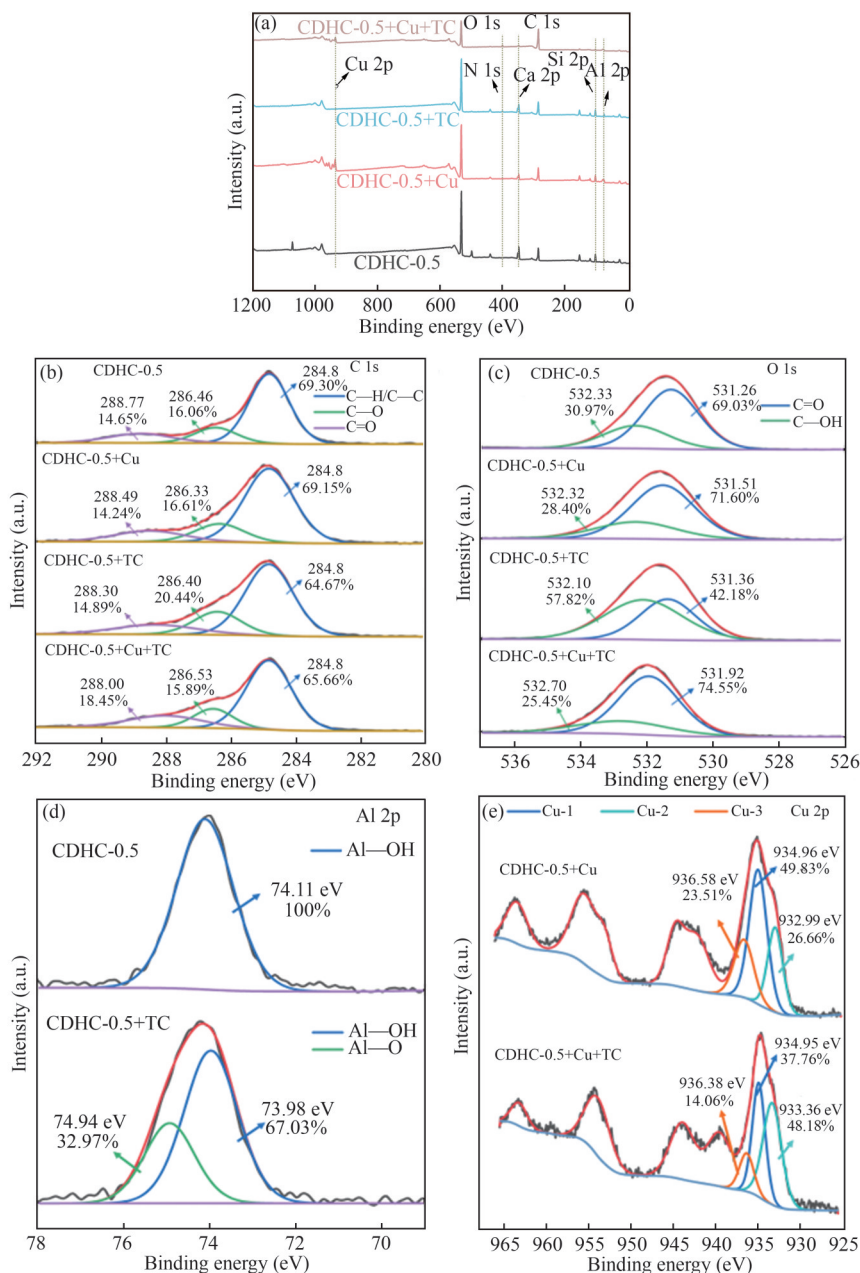


图 11 CDHC-0.5 水热炭吸附前后的 (a) XPS 全谱图和 (b) C 1s、(c) O 1s、(d) Al 2p、(e) Cu 2p XPS 高分辨率谱图。
 Figure 11 (a) full spectrum of XPS and (b) high-resolution spectra of C 1s, (c) O 1s, (d) Al 2p, and (e) Cu 2p XPS before and after hydrothermal carbon adsorption of CDHC-0.5.

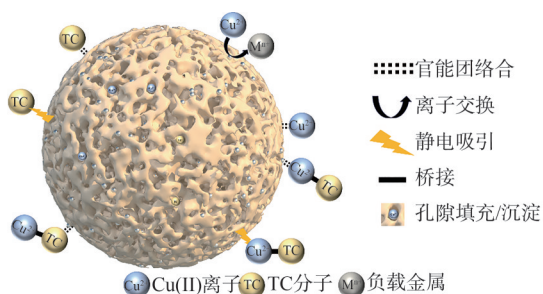


图 12 CDHC-0.5 水热炭对 Cu(II) 和 TC 的吸附机制。
 Figure 12 Adsorption mechanism of Cu(II) and TC by CDHC-0.5 hydrothermal carbon.

4 结论

(1) 采用一步水热法制备 CDHC-x 水热炭，该方法耦合了污泥内源金属和外源硅酸钠的双重改性作用，所得材料具有多种功能基团及优异的孔结构特征。

(2) CDHC-x 在双组分体系中展现出显著的协同吸附效应；当 pH=5 时，CDHC-0.5 水热炭对 Cu(II) 与 TC 的吸附量分别为 1.595 mmol/g 和 0.431 mmol/g，较单组分体系分别提升了

20.20% 和 112.32%, 金属桥接在其中发挥了主导作用。

(3) 在 Cu(II)-Zn(II)-Cd(II)-TC 混合体系中, CDHC-0.5 水热炭对 3 种重金属离子的吸附亲和力顺序为 Cu(II) \gg Cd(II) > Zn(II), 选择性系数 $\alpha_{Zn(II)}^{Cu(II)}$ 趋向于 $+\infty$, $\alpha_{Cd(II)}^{Cu(II)}$ 为 56.481, 表明该材料对

Cu(II) 具有优异的吸附选择性。

(4) CDHC-0.5 水热炭通过静电吸引、官能团络合等多种机制实现对 Cu(II) 和 TC 的高效吸附; 此外, 硅酸盐可与 Cu(II) 反应生成难溶性沉淀物, 且已吸附的 Cu(II) 可通过金属桥接作用进一步增强对 TC 的去除效果。

参考文献

- 1 Zhao K, Wang Q, Qian S F, et al. Spatial and temporal distribution characteristics of antibiotics and heavy metals in the Yitong River basin and ecological risk assessment[J]. *Scientific Reports*, **2023**, 13(1): 420.
- 2 蔡航, 沈梦楠, 陈涛, 等. 养殖废水中抗生素与重金属复合污染修复研究进展[J]. *化工设计通讯*, **2024**, 50(1): 144-146.
- 3 Tang Q, Xia L L, Ti C P, et al. Oxytetracycline, copper, and zinc effects on nitrification processes and microbial activity in two soil types[J]. *Food and Energy Security*, **2020**, 9(4): e248.
- 4 Duan M L, Gu J, Wang X J, et al. Combined effects of compost containing sulfamethazine and zinc on pakchoi (*Brassica chinensis* L.) growth, soil sulfonamide resistance genes, and microbial communities[J]. *Archives of Agronomy and Soil Science*, **2018**, 64(2): 231-243.
- 5 Chen T, Zhang S Y, Zhu R, et al. Distribution and driving factors of antibiotic resistance genes in treated wastewater from different types of livestock farms[J]. *Science of the Total Environment*, **2022**, 849: 157837.
- 6 何子晗, 李文譔, 李彦宇, 等. 水环境中抗生素抗性基因研究进展[J]. *化工进展*, **2024**, 43(增刊1): 533-544.
- 7 安叶, 张义斌, 黎攀, 等. 我国市政生活污水污泥处置现状及经验总结[J]. *给水排水*, **2021**, 57(增刊1): 94-98.
- 8 Li L Y, Hua Y, Zhao S Q, et al. Worldwide research progress and trend in sludge treatment and disposal: A bibliometric analysis[J]. *ACS ES&T Engineering*, **2023**, 3(8): 1083-1097.
- 9 Zhi Y W, Xu D H, Jiang G Y, et al. A review of hydrothermal carbonization of municipal sludge: Process conditions, physicochemical properties, methods coupling, energy balances and life cycle analyses[J]. *Fuel Processing Technology*, **2024**, 254: 107943.
- 10 Wang L P, Chang Y Z, Li A M. Hydrothermal carbonization for energy-efficient processing of sewage sludge: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2019**, 108: 423-440.
- 11 Lima E C, Sher F, Guleria A, et al. Is one performing the treatment data of adsorption kinetics correctly? [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2021**, 9(2): 104813.
- 12 Al-Ghouti M A, Da'ana D A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2020**, 393: 122383.
- 13 李佶衡, 彭良琼, 郭丽君, 等. 固液吸附等温线模型与热力学参数计算[J]. *皮革科学与工程*, **2023**, 33(6): 36-43.
- 14 Patel M, Karamalidis A K. Microwave-assisted synthesis of catechol-based functionalized adsorbents for selective adsorption of critical element germanium[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 475: 146367.
- 15 Wang X Y, Li T X, Hu X, et al. Reclaiming selenium from water using aluminum-modified biochar: Adsorption behaviors, mechanisms, and effects on growth of wheat seedlings[J]. *Environmental Pollution*, **2024**, 361: 124835.
- 16 Luo J Z, Cai Y Y, Yu J, et al. Development and optimization of a polysilicon-aluminum alkali mineral-enhanced biochar composite for effective heavy metal removal in acidic environments[J]. *Journal of Cleaner Production*, **2024**, 460: 142568.
- 17 袁媛, 刘自成, 李杰, 等. 新型生物质基复合水凝胶球珠高效吸附去除 Ni-EDTA 络合物的特性与机制[J]. *离子交换与吸附*, **2021**, 37(1): 1-13.
- 18 Zhao R, Ding W, Sun M L, et al. Insight into the co-removal of Cu(II) and ciprofloxacin by calcite-biochar composite: Enhancement and competition[J]. *Separation and Purification Technology*, **2022**, 287: 120487.
- 19 Yu P, Li Y X, Cai Z Y, et al. Simultaneous removal of Cd and ciprofloxacin hydrochloride by ZVI/biochar composite in water: Compound effects and removal mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, **2023**, 327: 124821.
- 20 Wang Y D, Luo J Y, Qin J A, et al. Efficient removal of phytochrome using rice straw-derived biochar: Adsorption performance, mechanisms, and practical applications[J]. *Bioresource Technology*, **2023**, 376: 128918.

- 21 王丽婷, 蒋燕妮, 张为国, 等. 新型黄原酸基生物质凝胶对强酸溶液中Pb(II)的选择性吸附[J]. 离子交换与吸附, **2023**, 39(4): 352-367.
- 22 冯悦峰, 张希, 邱易行, 等. 三元复合水凝胶珠对水中Cr(VI)的高效去除特性与机制[J]. 离子交换与吸附, **2021**, 37(2): 97-112.
- 23 Deng J Q, Li X D, Wei X, et al. Hybrid silicate-hydrochar composite for highly efficient removal of heavy metal and antibiotics: Coadsorption and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 387: 124097.
- 24 Lai P H, Zhou H Q, Niu Z M, et al. Deep eutectic solvent-mediated preparation of solvothermal carbon with rich carboxyl and phenol groups from crop straw for high-efficient uranium adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 457: 141255.
- 25 Yang Y, Ma X X, Li Z F, et al. ZIF-8 and humic acid modified magnetic corn stalk biochar: An efficient, magnetically stable, and eco-friendly adsorbent for imidacloprid and thiamethoxam removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 465: 142788.
- 26 王晓波, 刘凤玲, 黄金菁, 等. 四环素在锰改性生物炭上的吸附研究[J]. 离子交换与吸附, **2023**, 39(5): 440-450.
- 27 Jiang Y N, Zhang W G, Wang L T, et al. Exclusive separation of Cu(II) with aminophosphonic acid-functionalized hydrogel from strong acidic media[J]. *Journal of Cleaner Production*, **2023**, 422: 138570.
- 28 Li J, Huang H M, Yu W, et al. Insight into heterovalent metal modification for lanthanum carbonate to enhance phosphate removal at trace levels[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2024**, 502: 157879.
- 29 Chen B, Chen Y N, Cao Y R, et al. Collaboratively scavenge tetracycline and Cu²⁺ from their combined system by Fe³⁺-modified magnetic chitosan: Performance, mechanisms, and dynamic sorption process[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2024**, 484: 149625.
- 30 邓红艳, 陈芯怡, 李文斌, 等. 两性磁化炭负载啤酒酵母菌对Cu²⁺的吸附性能[J]. 离子交换与吸附, **2020**, 36(5): 433-442.
- 31 Hou K, Xu X S, Xiang Y, et al. Rapid uptake of gold ions by sulfonated humic acid modified phenolic resin with high adsorption capacity and selectivity[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, **2023**, 6(2): 77.
- 32 Salawu O A, Olivares C I, Adeleye A S. Adsorption of PFAS onto secondary microplastics: A mechanistic study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2024**, 470: 134185.
- 33 Shi T Z, Xie Z F, Zhu Z, et al. Highly efficient and selective adsorption of heavy metal ions by hydrazide-modified sodium alginate[J]. *Carbohydrate Polymers*, **2022**, 276: 118797.
- 34 Qin Y, Chai B, Sun Y, et al. Amino-functionalized cellulose composite for efficient simultaneous adsorption of tetracycline and copper ions: Performance, mechanism and DFT study[J]. *Carbohydrate Polymers*, **2024**, 332: 121935.
- 35 Chen T, Wen X C, Li X Y, et al. Single/co-adsorption and mechanism of methylene blue and lead by β -cyclodextrin modified magnetic alginate/biochar[J]. *Bioresource Technology*, **2023**, 381: 129130.
- 36 Chu Q K, Liu Z X, Feng F, et al. A novel bio-based fluorescent N, P-CDs@CMC/PEI composite hydrogel for sensitive detection and efficient capture of toxic heavy metal ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2024**, 474: 134757.
- 37 Li Q N, Liang W Y, Liu F, et al. Simultaneous immobilization of arsenic, lead and cadmium by magnesium-aluminum modified biochar in mining soil[J]. *Journal of Environmental Management*, **2022**, 310: 114792.

Research paper

Synergistic Adsorption of Copper Ions/Tetracycline in Water by Sodium Silicate Modified Sludge-Based Hydrothermal Carbon

ZHANG Wei-guo, LIU Zi-fan, LU Ling-xiao, LIU Fu-qiang*
(School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract The article prepared sodium silicate-modified sludge-based hydrothermal carbon (CDHC-0.5) by a one-step hydrothermal method and investigated its synergistic adsorption performance and mechanism for Cu(II) and

tetracycline (TC). Sodium silicate modification can significantly optimize the pore structure of hydrothermal carbon. CDHC-0.5 not only has a high specific surface area (68.99 m²/g), but also contains various functional groups such as hydroxyl, carboxyl, and silicate. In a dual-component system, when the pH is 5.0, the adsorption capacities of CDHC-0.5 for Cu(II) and TC are 1.595 mmol/g and 0.431 mmol/g, respectively, which are 20.20% and 112.32% higher than those in single-component systems, indicating a significant synergistic adsorption effect. The study shows that the adsorption behaviors of both pollutants conform to the pseudo-second-order kinetic model. Thermodynamic parameter analysis confirms that the adsorption process is a spontaneous endothermic process. In addition, CDHC-0.5 has a high selective adsorption capacity for Cu(II), with a distribution coefficient of 3569.9 mL/g, and the adsorption capacity remains above 82% of the initial adsorption capacity after five cycles. Based on the characterization results before and after adsorption, the article clarifies the adsorption mechanism of Cu(II) and TC, which mainly includes electrostatic attraction and functional group complexation, the precipitation reaction of silicate with Cu(II), and the metal bridging effect of Cu(II), all of which jointly enhance the synergistic adsorption process.

Keywords Sludge, Hydrothermal carbon, Copper ion, Tetracycline, Adsorption

* **Corresponding author:** LIU Fu-qiang, E-mail: E-mail: lfq@nju.edu.cn.