

单细胞微米炭球的制备及其对盐酸四环素的吸附性能研究

苟海刚¹ 王浩宁¹ 杨莉^{1*} 李锋² 关卫省¹

(1. 长安大学 环境科学与工程学院, 西安 710054; 2. 中国科学院 山西煤炭化学研究所, 太原 030001)

摘要:以酵母菌为原料,通过预处理-炭化-活化工艺制备了单细胞微米炭球,并利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FT-IR)和氮气吸附脱附(BET)等手段对单细胞微米炭球的结构演变进行探究。结果表明:所制得的单细胞微米炭球为黑色粉末,系无定形炭结构;单细胞微米炭球保持了酵母细胞椭圆形的形貌,分散均匀且形貌一致,平均尺寸约为 $1.81 \mu\text{m} \times 1.03 \mu\text{m}$,比表面积达到 $1.61 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$,孔径集中在 0.9、29 和 36 nm 附近,具有丰富的孔结构。通过进一步考察单细胞微米炭球对盐酸四环素的吸附行为,证实所获得的单细胞微米炭球对四环素具有较好的吸附去除效果,吸附容量可达 23.73 mg/g,符合 Freundlich 等温吸附模型。

关键词:酵母菌;单细胞微米炭球;四环素;吸附

中图分类号: X712 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2017.02.007

引言

四环素是广泛应用于人体、畜禽、水产动植物病害预防、控制和治疗的抗生素之一。由于人类医疗和畜禽养殖业抗生素的滥用,四环素类抗生素在水体中的残留问题日益突出,对生态和人类健康造成负面影响,因此去除水体中四环素类抗生素残留具有重要的环境和社会意义^[1]。目前,处理水体中四环素类抗生素残留的方法有生物处理法、混凝-沉淀法、气浮法、微电解法、反渗透和吸附法等。其中,吸附法选择表面积大以及表面官能团众多的材料实现水体中四环素类抗生素有效的吸附去除,具有投资小、工艺简单、操作方便的优势。活性炭材料是最常选用的吸附剂之一,大多由富含炭的有机物(如煤、木炭、硬质果壳等)制得,并在石油化工、食品加工和环保行业中应用广泛^[2]。近年来,制备活性炭的材料种类日益增多,酚醛树脂、锯末、农产品及其加工废料等逐步开发作为活性炭吸附剂的原料^[3-7]。左宋林等^[8]以竹粉为原料,研究了磷酸浓

度、浸渍比、活化温度等主要工艺参数对活性炭性质的影响,并探讨了活性炭孔隙结构的调节机制。崔春霞等^[9]以小麦秸秆为原料,制备的活性炭碘值和亚甲基蓝吸附值分别达 800.71 mg/g 和 292.5 mg/g,具有很好的吸附性能。

酵母菌属于真菌类单细胞微生物,含有丰富的有机质,其碳元素含量高达 47%。目前食品行业(如啤酒和果酒酿造)中的酵母菌多被作为粗饲料廉价处理或直接废弃,造成了资源浪费和环境污染^[10]。以酵母菌为原料制备单细胞微米炭球,可极大地丰富生物炭材料的取材资源,同时有效减少环境污染。与其他生物炭材料相比,酵母菌作为原料制备单细胞生物炭材料突出的优势有以下几点:(1)酵母菌既可通过简单的微生物培养手段大量获得,也可以直接利用来自食品发酵行业的废酵母作为原料,因此由酵母所制备的单细胞微米炭球具有来源广泛和性质稳定的特点;(2)酵母细胞的柠檬状形貌赋予了单细胞微米炭球尺寸均一的椭圆形状,有利于生物炭吸附剂的分离;(3)椭圆形的酵母细胞内部有一个巨大的液泡,在所制备的单细胞微米炭球内部形成空腔,可以在吸附过程中大量地驻留吸附质,为单细胞微米炭球优异的吸附性能提供了重要的物质结构基础。

本文结合酵母细胞壁的结构特点,通过预处理-炭化-活化工艺制备单细胞微米炭球。利用盐酸预

收稿日期: 2016-11-23

基金项目: 陕西省自然科学基金(2015JQ5173);中央高校基本科研业务费(310829162016)

第一作者: 男, 1975年生, 博士生

* 通讯联系人

E-mail: yyangli@chd.edu.cn

处理使酵母细胞壁疏松化^[11], 有利于炭化阶段酵母细胞内部挥发性成分穿过细胞壁逸出, 使固定碳含量增加, 同时可促进氯化锌活化阶段酵母炭球结构的均匀活化和吸附性能提升。采用多种手段对单细胞微米炭球进行表征, 并进一步探讨了单细胞微米炭球对盐酸四环素溶液的吸附行为。本研究可望对酵母等微生物源有机质的资源化利用提供参考, 同时也为天然生物炭开发及其在环境工程领域的应用做出有益尝试。

1 材料与方法

1.1 实验材料

氯化锌 (ZnCl_2), 盐酸 (HCl), 无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 均为分析纯, 西安化学试剂厂, 使用时未加任何处理; 安琪酵母, 安琪酵母股份有限公司。

1.2 单细胞微米炭球的制备

将酵母菌粉研磨成粉末状, 用 0.1 mol/L $\text{pH} = 1$ 的稀盐酸将酵母粉浸泡 4 h 后, 离心并在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干, 放入氮气保护的 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 气氛管式炉 (洛阳炬星窑炉有限公司) 中炭化 90 min, 得到炭化酵母。将 30 g 炭化酵母与 100 mL 质量分数为 50% 的氯化锌溶液混合搅拌均匀, 浸渍 1 h 后将溶液离心并收集活化后的酵母炭粉。酵母炭粉在干燥箱中烘至完全干燥, 再将其放入氮气保护的 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 气氛管式炉中煅烧 60 min, 最后将样品水洗至接近中性, 干燥得到单细胞微米炭球。

1.3 表征方法

采用扫描电子显微镜 (JSM6700F 型, 日本 JEOL 公司) 观察样品形貌; 利用 X 射线粉末衍射仪 (D/max-2200X, 日本理学公司) 对样品进行结构分析, 扫描范围 $5^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速率 $2^\circ/\text{min}$; 采用傅里叶红外光谱 (Avarta360 型, 美国 Nicolet 公司) 研究材料在制备中的结构演变机理, KBr 压片法, 扫描范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; 采用孔径分析测试仪 (BelSorp Max, 日本拜尔有限公司) 研究样品的孔径结构。

1.4 单细胞微米炭球对盐酸四环素的吸附

配制一定浓度的盐酸四环素溶液并调节 pH, 用 752UV-vis 分光光度计 (上海光学仪器厂) 在 357 nm 处测定初始溶液吸光度。量取 100 mL 盐酸四环素溶液放入比色管中, 并加入 25 mg 单细胞微米炭球, 将比色管放入一定温度的水浴锅中, t 时刻时取样并在 3500 r/min 下离心 10 min, 将上清液在 357 nm 处测量其吸光度。每组实验平行 3 次, 取其实验结

果的平均值进行数据分析。吸附量 Q_e 由式 (1) 计算。

$$Q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

式中, Q_e 为单位单细胞微米炭球对盐酸四环素的吸附量, mg/g ; ρ_0 和 ρ_e 分别为溶液初始质量浓度和 t 时刻溶液质量浓度, mg/L ; V 为盐酸四环素溶液的体积, L ; m 为单细胞微米炭球的质量, g 。

2 结果与讨论

2.1 单细胞微米炭球的表征结果

2.1.1 晶体结构

本文用 X 射线衍射对单细胞微米炭球进行晶体结构分析。图 1 为由酵母制得的单细胞微米炭球的 XRD 图谱。由图可知, 2θ 在 $19.3^\circ \sim 29.8^\circ$ 之间存在一个明显的衍射峰, 峰型较宽, 归属于无定形炭 (002) 晶面, 2θ 在 43° 附近的衍射峰则归属于无定形炭的 (100) 晶面, 说明预处理-炭化-活化工艺制得的单细胞微米炭球系无定形炭。

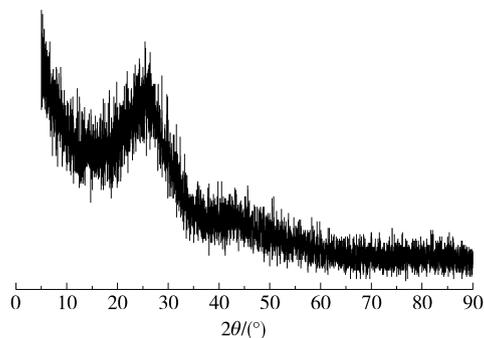


图 1 单细胞微米炭球的 XRD 图谱

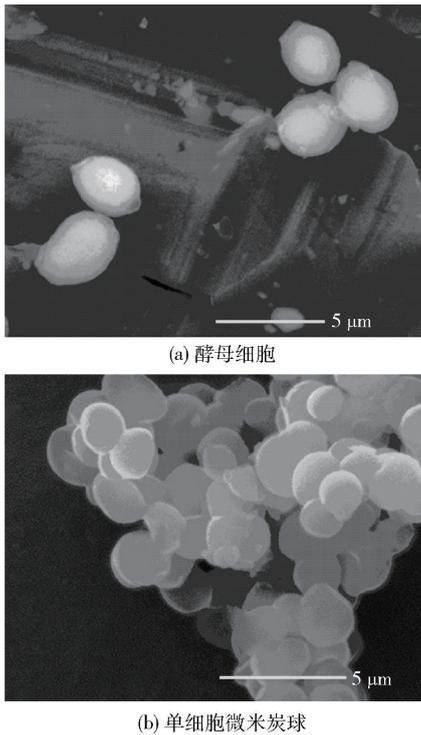
Fig. 1 XRD spectrum of single-cell carbon microspheres

2.1.2 微观形貌

图 2 是酵母细胞和单细胞微米炭球的 SEM 照片。由图 2(a) 可见, 实验选用的酵母菌呈椭圆形或柠檬形, 表面光滑, 颗粒大小一致, 分散度好, 颗粒尺寸约为 $2.69 \mu\text{m} \times 1.73 \mu\text{m}$ 。图 2(b) 是预处理-炭化-活化工艺得到的单细胞微米炭球, 可以看出单细胞微米炭球形貌较为均一, 较好地保持了酵母细胞椭圆形的形貌, 微球的尺寸比酵母细胞小, 平均大小约为 $1.81 \mu\text{m} \times 1.03 \mu\text{m}$ 。

2.1.3 红外分析

图 3 为单细胞微米炭球制备过程中不同阶段样品的红外图谱。酵母菌的 FT-IR 分析结果表征出了酵母细胞上的主要官能团, 3366 cm^{-1} 处的吸收对应



(a) 酵母细胞

(b) 单细胞微米炭球

图2 酵母细胞和单细胞微米炭球的SEM照片

Fig.2 SEM images of original yeast cells and single-cell carbon microspheres

于酵母细胞蛋白质的一NH/—OH, 2923 cm^{-1} 处的C—H 伸缩振动吸收峰源于酵母中—CH₃、—CH₂ 的存在, 2357 cm^{-1} 和 1654 cm^{-1} 的红外吸收峰分别对应于 O—C=O 和 C=O 键的伸缩振动, 1038 cm^{-1} 处为酵母细胞表面多糖的羧基基团振动, 1000 ~ 650 cm^{-1} 之间的吸收峰是由于酵母中—NH₂ 的存在。炭化所得的酵母菌的 FT-IR 图谱与酵母菌的 FT-IR 曲线相比, 除了 2363 cm^{-1} 和 3747 cm^{-1} 两处吸收峰外, 3366 cm^{-1} 、2923 cm^{-1} 、1000 ~ 650 cm^{-1} 等多个酵母的吸收峰消失。所消失的吸收峰对应于酵母细胞蛋白质的一NH/—OH、—NH₂、—CH₃ 和—CH₂, 可知在氮气保护下的煅烧使酵母菌中的蛋白质、葡聚糖、甘露聚糖及几丁质等物质转化为炭, 初步形成微米炭球。炭化酵母经氯化锌活化再煅烧后的样品与炭化所得的酵母菌相比, 活化后的单细胞微米炭球在 1048 cm^{-1} 和 2363 cm^{-1} 处出现了吸收峰, 对应于 C—O 及 O—C=O 的骨架振动。白波等^[12] 已经证明在 ZnCl₂ 活化热裂解过程中多孔炭微球表面发生了芳构化反应, 且 C=O 为炭微球表面主要的含氧官能团, 使吸附质牢固地吸附在材料的内部和表面, 有助于其吸附性能的提高。在氯化锌活化及煅烧过程中, 一方面氯化锌会刻蚀酵母细胞的孔壁, 不仅产生

大量的微孔而且将炭化过程中的孔打通, 提高炭球与吸附质接触的有效面积; 另一方面, 由于多孔炭微球表面通过芳构化产生大量的氧官能团, 有利于吸附质牢固地吸附在材料的内部和表面。

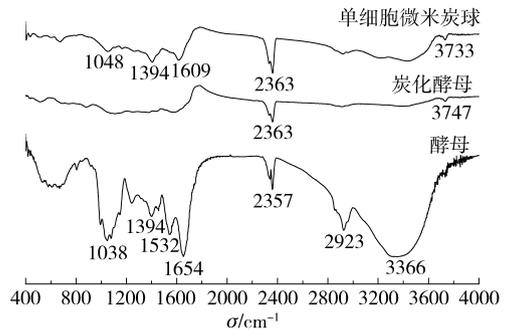
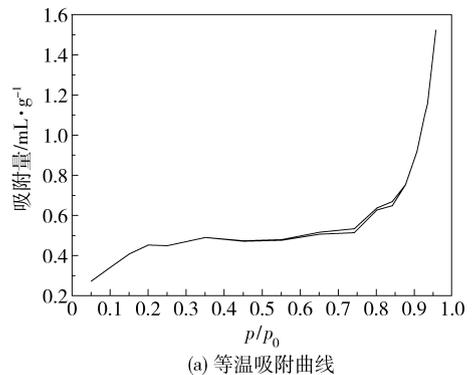


图3 酵母、炭化酵母和单细胞微米炭球的红外图谱

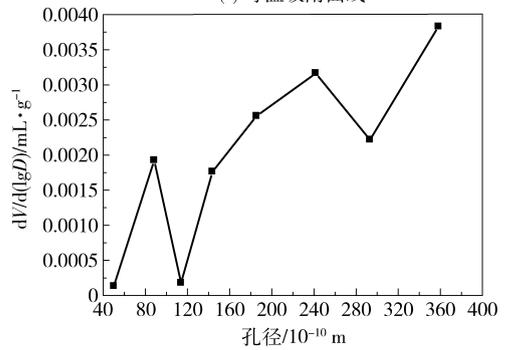
Fig.3 FT-IR spectra of yeast, carbonized yeast and single-cell carbon microspheres

2.1.4 孔结构

图4(a)为单细胞微米炭球在 77 K 下的 N₂ 吸附等温线, 按照 BDDT 分类属于 II 类, 即反 S 型吸附等温曲线, 按照 IUPAC 分类属于 IV 类型, 即有毛细凝结的单层吸附。随着压力的升高, 单细胞微米炭球的微孔被填充, 酵母菌单细胞微米炭球的吸附容积



(a) 等温吸附曲线



(b) 孔径分布曲线

图4 单细胞微米炭球的等温吸附曲线及孔径分布曲线

Fig.4 N₂ adsorption isotherm and pore size distribution of single-cell carbon microspheres

随着压力的升高逐渐上升,样品比表面积达到 $1.61 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。由单细胞微米炭球的孔径分布图(图 4(b))可知,单细胞微米炭球的孔径主要分布在 0.9、29 和 36 nm 附近,说明该生物炭材料具有丰富的孔结构。

2.2 单细胞微米炭球吸附四环素的影响因素

2.2.1 吸附时间

由图 5 可知,单细胞微米炭球对盐酸四环素的吸附作用主要发生在吸附开始后的 150 min 内。随着吸附时间的延长,吸附容量逐步增大,150 min 后单细胞微米炭球对盐酸四环素的吸附达到饱和,此时吸附量达到 23.73 mg/g 。因此,实验将 150 min 作为吸附的终点,考察其他因素对单细胞微米炭球吸附盐酸四环素作用的影响。

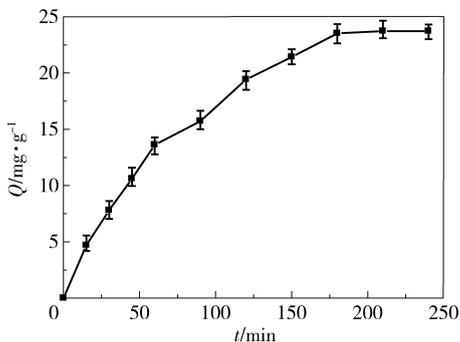


图 5 吸附时间对单细胞微米炭球吸附四环素的影响

Fig. 5 Effect of time on the adsorption of tetracycline hydrochloride by single-cell carbon microspheres

2.2.2 pH

从图 6 可以看出,单细胞微米炭球在中性溶液中对盐酸四环素的吸附效果最好。 $\text{pH} = 7$ 时吸附容量达到最大(23.73 mg/g),在偏碱溶液中的吸附效果较差,而 $\text{pH} = 2$ 时单细胞微米炭球对盐酸四环素的吸附容量仅为 7.887 mg/g ,说明酸性环境的吸附效果最差。

2.2.3 起始质量浓度

图 7 是在不同起始质量浓度的溶液中单细胞微米炭球吸附盐酸四环素的 $Q-t$ 关系图。可以看出在盐酸四环素溶液起始质量浓度为 30 mg/L 和 20 mg/L 时,最大吸附容量分别达到 25.15 mg/g 和 23.73 mg/g 。起始浓度越大,吸附速度越大,吸附容量随着吸附时间的延长而增大,吸附容量在 30 ~ 150 min 变化最快,在吸附 150 min 以后趋于稳定。

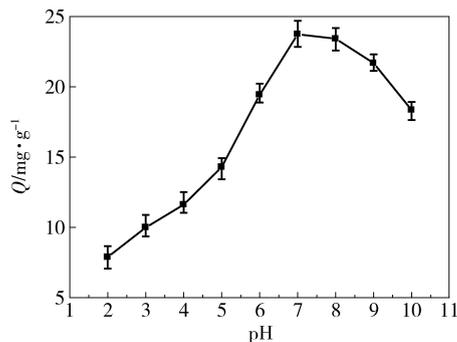


图 6 pH 值对单细胞微米炭球吸附盐酸四环素的影响

Fig. 6 Effect of pH on the adsorption of tetracycline hydrochloride by single-cell carbon microspheres

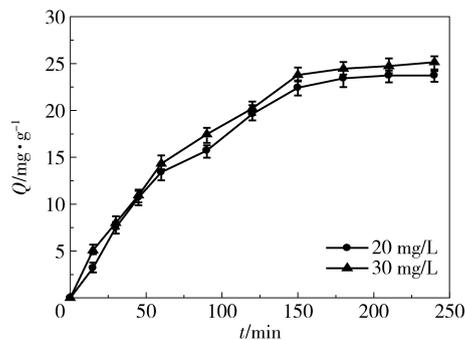


图 7 起始质量浓度对单细胞微米炭球吸附盐酸四环素的影响

Fig. 7 Effect of initial concentration on the adsorption of tetracycline hydrochloride by single-cell carbon microspheres

2.3 吸附动力学

2.3.1 吸附动力学方法

准一级动力学主要用于液相间的吸附动力学方程,表征吸附质与吸附剂之间的物理吸附过程,相应的吸附动力学方程见式(2)。准二级动力学关注化学吸附剂与吸附质之间的化学吸附过程,其吸附动力学方程见式(3)。

$$Q_t = Q_e - Q_e e^{-K_1 t} \quad (2)$$

$$Q_t = \frac{K_2 Q_e^2 t}{1 + K_2 Q_e t} \quad (3)$$

式中, t 为吸附时间, min; Q_e 和 Q_t 分别为吸附剂在平衡时和 t 时刻的吸附容量, mg/g ; K_1 为一级动力学常数, L/min ; K_2 为二级动力学常数, L/min 。

2.3.2 实验结果与讨论

采用准一级和准二级动力学模型方程对实验数据进行非线性拟合,拟合曲线见图 8,拟合参数见表 1。由图 8 可知,单细胞微米炭球对盐酸四环素的吸

附随着接触时间的延长而增加,最佳吸附时间为150 min;随着时间的延长,单细胞微米炭球表面的吸附位点逐步被盐酸四环素填充,导致吸附量减少。与现有文献^[12-14]比较,通过预处理-炭化-活化工工艺制备的单细胞微米炭球对四环素有较好的吸附去除效果。根据表1中单细胞微米炭球吸附盐酸四环素的动力学拟合参数 R^2 来判断吸附动力学模型,非线性拟一阶动力学模型比拟二级动力学模型更为符合,说明单细胞微米炭球吸附盐酸四环素主要是以物理吸附为主。这是由于活化后多孔炭微球表面具有丰富的非极性基团,盐酸四环素以氢键、色散力等分子间作用力的方式吸附在炭球内部和表面^[15-16]。

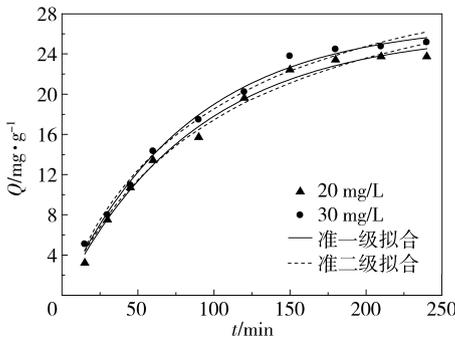


图8 单细胞微米炭球吸附盐酸四环素的动力学曲线

Fig. 8 Order reaction fitting curve for adsorption of tetracycline hydrochloride by single-cell carbon microspheres

表1 单细胞微米炭球吸附盐酸四环素的动力学拟合参数

Table 1 Kinetic parameters for the adsorption of tetracycline hydrochloride by single-cell carbon microspheres

起始质量 浓度/ mg·L ⁻¹	实验吸附 容量 Q _e / mg·g ⁻¹	Q _{e,e} /mg·g ⁻¹		R ²	
		拟一阶 模型	拟二阶 模型	拟一阶 模型	拟二阶 模型
20	23.73	26.24	36.32	0.9906	0.9847
30	25.15	27.14	27.14	0.9935	0.9893

2.4 吸附热力学

2.4.1 吸附热力学方法

实验选用 Langmuir 和 Freundlich 等温线方程分别对实验结果进行拟合分析,拟合曲线见图9,拟合参数见表2和表3。Langmuir 等温线方程和 Freundlich 等温线方程分别描述了单分子层和不均匀表面的吸附过程。

Langmuir 方程

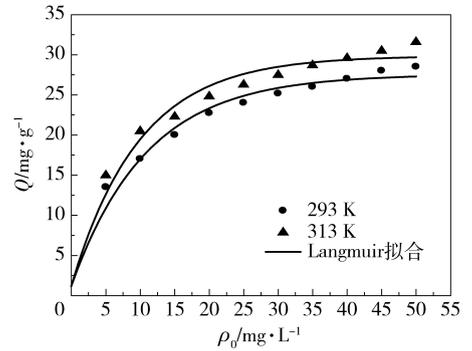
$$Q_e = \frac{Q_m K_L \rho_e}{1 + K_L \rho_e} \quad (4)$$

式中, Q_e 为达到吸附平衡时单细胞微米炭球的吸附量,mg/g; Q_m 为单细胞微米炭球的最大吸附量,mg/g; ρ_e 为达到吸附平衡时盐酸四环素溶液的质量浓度,mg/L; K_L 为 Langmuir 常数。

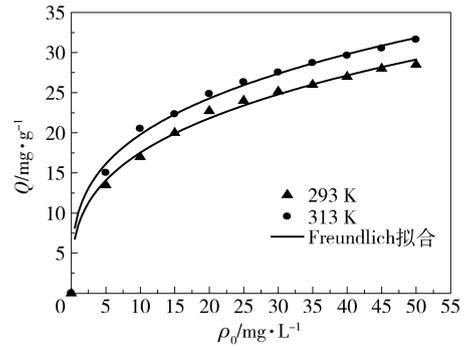
Freundlich 方程

$$Q_e = K_f \rho_e^{1/n} \quad (5)$$

式中, K_f 为在一定浓度范围内表达吸附过程的经验常数; n 为与表面覆盖相关的经验常数。



(a) Langmuir等温线



(b) Freundlich等温线

图9 Langmuir 等温线图和 Freundlich 等温线图

Fig. 9 The Langmuir and Freundlich isotherm curves

表2 Langmuir 等温吸附拟合参数

Table 2 Langmuir isotherm parameters

T/K	Q _m /mg·g ⁻¹	K _L	R ²
298	28.5	0.193	0.9767
318	31.6	0.252	0.9718

表3 Freundlich 等温吸附拟合参数

Table 3 Freundlich isotherm parameters

T/K	1/n	K _f	R ²
298	0.3159	8.4851	0.9878
318	0.2955	10.0186	0.9885

2.4.2 实验结果与讨论

图9表明,等温方程能较好地反映单细胞微米炭球吸附盐酸四环素的吸附热力学过程,吸附平衡

量随溶质平衡浓度的增大而增大。由表 2 和表 3 可知, Freundlich 等温吸附方程的拟合参数 R^2 大于 Langmuir 吸附等温方程, 说明 Freundlich 模型拟合方程更适合描述单细胞微米炭球对盐酸四环素的吸附行为, 单细胞微米炭球有单分子层与多分子层吸附共同作用。这是因为在活化过程中, 氯化锌会不断刻蚀酵母细胞的孔壁, 产生大量的微孔和中孔, 使酵母菌细胞形成一个三维的多孔结构。

3 结论

(1) 以酵母细胞为原料, 通过预处理-炭化-活化工艺可制备新型单细胞微米炭球, 制备的炭球系无定型炭结构, 呈均一的椭圆形, 具有丰富的孔结构。

(2) 通过预处理-炭化-活化工艺制备的单细胞微米炭球对四环素有较好的吸附去除效果, 吸附容量可达 23.73 mg/g。

(3) 细胞微米炭球对盐酸四环素的吸附行为可用非线性拟一阶动力学吸附动力学模型较好地描述, 符合 Freundlich 等温吸附模型。

参考文献:

[1] 杨晓芳, 杨涛, 王莹, 等. 四环素类抗生素污染现状及其环境行为研究进展[J]. 环境工程, 2014, 32(2): 123-127.
Yang X F, Yang T, Wang Y, et al. Research progress in pollution status and environmental behavior of tetracycline antibiotics [J]. Environmental Engineering, 2014, 32(2): 123-127. (in Chinese)

[2] 张端怡. 石油焦基活性炭的制备及其对水体中四环素的吸附研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2015.
Zhang D Y. Preparation of petroleum coke derived activated carbon and its application in tetracycline adsorption from water [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2015. (in Chinese)

[3] 张志霄, 池涌, 严建华, 等. 利用废轮胎热解炭制取活性炭的试验研究[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2004, 38(6): 775-778.
Zhang Z X, Chi Y, Yan J H, et al. Conversion of pyrolytic chars from used tires to activated carbon [J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2004, 38(6): 775-778. (in Chinese)

[4] Noorimotlagh Z, Soltani R D C, Khataee A R, et al. Adsorption of a textile dye in aqueous phase using mesoporous activated carbon prepared from iranian milk vetch

[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(4): 1783-1791.

- [5] Taiwo A F, Chinyere N J. Sorption characteristics for multiple adsorption of heavy metal ions using activated carbon from Nigerian bamboo [J]. Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2016, 4: 39-48.
- [6] Mailler R, Gasperi J, Coquet Y, et al. Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(1): 1102-1109.
- [7] Zhou J G, Wang Y F, Wang J T, et al. Effective removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on mesoporous carbon microspheres [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 462(8): 200-207.
- [8] 左宋林, 倪传根, 高尚愚. 磷酸活化工艺条件对活性炭性质的影响[J]. 林产工业, 2005, 32(4): 29-31.
Zuo S L, Ni C G, Gao S Y. The effect of activation technology on the properties of activated carbon with phosphoric acid [J]. China Forest Products Industry, 2005, 32(4): 29-31. (in Chinese)
- [9] 崔春霞, 司崇殿, 郭庆杰. 麦秸活性炭的制备及脱色性能[J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2010, 31(1): 42-46.
Cui C X, Si C D, Guo Q J. Preparation and decolorization properties of activated carbon yielded from wheat stalk [J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science, 2010, 31(1): 42-46. (in Chinese)
- [10] 孔明, 姚汝华. 啤酒废酵母综合利用的探讨[J]. 广州食品工业科技, 2003, 19(2): 59-61.
Kong M, Yao R H. Comprehensive utilization of waste beer yeast [J]. Guangzhou Food Science & Technology, 2003, 19(2): 59-61. (in Chinese)
- [11] 孔凡敏, 赵祥颖, 田延军, 等. 酸热法提取酵母油脂条件的研究[J]. 山东食品发酵, 2010, 29(5): 143-146.
Kong F M, Zhao X Y, Tian Y J, et al. Lipid extraction of yeast by acid-heating extraction [J]. Shandong Food Ferment, 2010, 29(5): 143-146. (in Chinese)
- [12] 武庭瑄, 周敏, 郭宏栋, 等. 四环素在黄土中的吸附行为[J]. 环境科学学报, 2008, 28(11): 2311-2314.
Wu T X, Zhou M, Guo H D, et al. Adsorption of tetracycline on loess soils [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(11): 2311-2314. (in Chinese)
- [13] 关卫省, 周娅, 雷俊茹, 等. ZnFe₂O₄/多壁碳纳米管

制备及其对水中盐酸四环素的吸附性能[J]. 安全与环境学报, 2013, 13(4): 19-23.

Guan W S, Zhou Y, Lei J R, et al. Preparation of Zn-Fe₂O₄/multi-walled carbon nanotube magnetic composites and the adsorption of tetracycline hydrochloride in the aqueous solution[J]. Journal of Safety & Environment, 2013, 13(4): 19-23. (in Chinese)

[14] 高琦, 白波, 王洪伦, 等. 氨化酵母吸附剂处理盐酸四环素废水研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(11): 39-43.

Gao Q, Bai B, Wang H L, et al. Research on ammoniated yeast adsorbent for the treatment of wastewater containing tetracycline hydrochloride [J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(11): 39-43. (in Chinese)

[15] 党昱, 吴京凤, 何云华, 等. 酵母基多孔炭微球的热

裂解制备及其吸附性能研究[J]. 材料导报, 2013, 27(14): 53-57.

Dang Y, Wu J F, He Y H, et al. Fabrication and adsorption performances of porous carbon microspheres by pyrolysis from yeasts [J]. Materials Review, 2013, 27(14): 53-57. (in Chinese)

[16] 邹星, 吴小莲, 莫测辉, 等. 蒙脱石对四环素类抗生素的吸附平衡及动力学[J]. 高校化学工程学报, 2011, 25(3): 524-528.

Zou X, Wu X L, Mo C H, et al. Adsorption equilibrium and kinetics of adsorbing tetracycline antibiotics on montmorillonite [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2011, 25(3): 524-528. (in Chinese)

Preparation of single-cell carbon microspheres and their use for adsorption of tetracycline hydrochloride

GOU HaiGang¹ WANG HaoNing¹ YANG Li^{1*} LI Feng² GUAN WeiSheng¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054;

2. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Single-cell carbon microspheres have been successfully prepared by a facile pretreatment-carbonization-activation process using yeast as the raw material. The structure evolution of the as-prepared samples was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and nitrogen adsorption-desorption (BET) measurements. The results showed that the as-obtained materials were composed of amorphous carbon in the form of a black powder. The morphology of the single-cell carbon microspheres maintained the ellipsoid shape of the yeast cells, with average diameters of about about 1.81 μm × 1.03 μm with uniform dispersion. The BET surface area of the single-cell carbon microspheres reached 1.61 × 10⁴ cm²/g, with pore size maxima at 0.9, 29 and 36 nm. The adsorption behavior of the single-cell carbon microspheres for tetracycline hydrochloride in an aqueous phase was also investigated. The adsorption of the single-cell carbon microspheres for tetracycline hydrochloride followed the Freundlich isotherm model, with an adsorption capacity of 23.73 mg/g, which confirms the potential of the single-cell carbon microspheres for use as a practical sorbent for the removal of tetracycline hydrochloride from water.

Key words: yeast; single-cell carbon microspheres; tetracycline hydrochloride; adsorption

(责任编辑:吴万玲)