



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201908002

中图分类号 X703

文献标识码 A

王楠, 吴玮, 杨春光, 等. 盐酸改性松针生物炭对磺胺甲噁唑的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2020, 14(6): 1428-1436.

WANG Nan, WU Wei, YANG Chunguang, et al. Adsorption performance of hydrochloric acid-modified pine needle biochar on sulfamethoxazole[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(6): 1428-1436.

盐酸改性松针生物炭对磺胺甲噁唑的吸附性能

王楠¹, 吴玮^{1,*}, 杨春光¹, 黄天寅¹, 陈家斌², 杨晶晶¹

1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009

2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092

第一作者: 王楠(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 污水处理与回用技术。E-mail: 1020207024@qq.com

*通信作者: 吴玮(1974—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 污水处理与回用技术。E-mail: wuwei@usts.edu.cn

摘要 以松针为原料, 使用盐酸活化制备获得松针生物炭(PBC), 将其用于吸附去除水体中的磺胺甲噁唑(SMX)。分别考察了投加量、pH、吸附时间、阴离子浓度等因素对PBC吸附性能的影响, 采用吸附动力学模型和吸附等温模型对吸附过程进行了拟合分析。FT-IR、SEM和BET表征结果证明, 经盐酸活化后的松针生物炭表面疏松多孔, 含有羧基和羟基等含氧官能团。吸附实验结果表明: 当PBC投加量为 $0.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附60 min后SMX去除率可达97.1%; 当pH为4.0~8.0时, 随着pH升高, PBC对SMX的去除率下降; CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 对吸附反应起抑制作用, CO_3^{2-} 抑制作用更强, SO_4^{2-} 对吸附过程影响较小; PBC对SMX的吸附可用准二级动力学方程来描述, 与Freundlich等温方程式拟合度更好($R^2>0.98$); 热力学数据表明PBC对SMX的吸附过程是自发的吸热反应; 5次实验后PBC对SMX的去除率仍在40%以上。考虑到PBC吸附效果好, 可重复利用, 说明PBC具有良好的应用前景, 研究可为水污染治理的应用提供参考。

关键词 松针生物炭; 吸附; 磺胺甲噁唑

近年来, 随着我国医疗、畜禽和水产养殖等行业快速发展, 抗生素的用量日益增加。磺胺甲噁唑(sulfamethoxazole, SMX)作为一种人工合成的广谱抗菌药物, 频繁被用作渔药、兽药等大量排入环境水体中^[1-3]。有关磺胺甲噁唑在不同水体环境中对不同对象造成的影响已有相关报道^[4-6]。长期摄入SMX会损伤机体免疫力、影响动物发育、对地表水和地下水产生不可修复的损坏, 严重破坏生态环境。

有研究表明, 在废水处理中, 传统的水处理技术如臭氧法^[7]、离子交换法^[8]对SMX的去除效果并不理想, 光催化降解、生物降解等处理方法尽管已被证实能够有效去除SMX, 但其价格昂贵且会生成中间产物^[9-10]。吸附法是一种成熟的水处理方法, 因吸附剂具有简单高效、可以重复利用等特点, 故其应用较为广泛, 被认为是能有效去除SMX的方法之一^[11-12]。常见的吸附剂有活性炭、石墨烯、碳纳米管等, 对污染物具有良好的吸附去除效果^[13-14]。NAM等^[15]用经过超声处理后的氧化石墨烯吸附磺胺甲噁唑, 去除率约为30%。MOUNI等^[16]用硫酸氧化改性杏壳活性炭吸附水溶液中 Pb^{2+} , 最大吸附量为 $21.38\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。但吸附剂的经济性、环保性是影响其广泛应用的首要条件, 因此, 将廉价易得的生物质制备成生物炭材料近年来广受关注。

收稿日期: 2019-08-01; 录用日期: 2019-10-18

基金项目: 苏州市科研计划资助项目(SS201722); 国家自然科学基金资助项目(51778391)

松针作为生物炭材料的一种, 具有四季均可采收、高产出的特点, 将废弃的松针用于磺胺甲噁唑的去除, 既为水处理技术提供了一种新思路, 又完成了废弃松针的资源化转化。AHMAD等^[17]利用在300、500、700℃下制备得到的松针生物炭吸附三氯乙烯, 结果表明, 700℃制备得到的松针生物炭表面疏水性高、表面积大、有利于吸附, 其对三氯乙烯的去除效果最好。改性会使生物炭的孔隙结构、比表面积等发生改变, 合适的改性方法对废水中污染物的去除有实际应用意义。改性方法有许多, 包括金属负载改性和氧化改性等^[18]。常用的氧化剂有盐酸、硝酸、氢氧化钠、过氧化氢等。ZHANG等^[19]用磷酸盐改性后的竹炭生物炭, 其吸附Cd(II)能力较原始竹炭提高近10倍, 对Cd(II)的去除率可达85.78%。张江等^[20]使用海藻酸钠和氯化铁溶液制备改性石墨烯-生物炭复合材料吸附磺胺嘧啶, 平衡时吸附量在20 mg·kg⁻¹以上。本研究以常见的松针为原料, 利用盐酸制备出松针生物炭, 吸附去除水体中的磺胺甲噁唑, 通过FT-IR、SEM、BET对其进行了微观表征, 分别考察了PBC投加量、pH、阴离子等对SMX去除效果的影响, 并采用吸附等温模型和吸附动力学模型进行分析研究, 从而探讨了其吸附机制, 为生物炭的实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

松针收集于苏州某公园内, 磺胺甲噁唑(C₁₀H₁₁N₃O₃S)购于Sigma-Aldrich, 盐酸(HCl)、硫酸(H₂SO₄)、氢氧化钠(NaOH)均为分析纯, 实验中用水为超纯水。

1.2 制备方法

将松针剪至3 cm左右, 在已有研究^[21]的基础上改进后, 用超纯水将表面杂质洗净, 至上清液出水澄清, 在100℃烘箱中干燥后取出备用。将干燥后的松针经10% HCl浸泡12 h进行改性处理, 并将其超声清洗15 min, 再以超纯水反复清洗至中性, 再将干燥的松针置于恒温鼓风烘箱中, 200℃下预氧化2 h, 最后于箱式气氛炉中700℃条件下活化60 min, 活化时通入氮气加以保护。冷却至室温后, 将其取出并研磨, 筛选>100目粒径, 将其密封保存, 记为PBC。

1.3 实验方法

在进行吸附实验时, 室温下, 向100 mL浓度为0.04 mmol·L⁻¹的SMX溶液中迅速加入0.04 g PBC, 在磁力搅拌器上启动反应, 并记为反应开始时间, 在预定时间快速取样, 经0.22 μm滤膜过滤。过滤液用高效液相色谱仪(HPLC)测定其浓度。采用NaOH和H₂SO₄调节溶液初始pH。

在进行重复利用实验时, 准确称取0.2 g PBC, 加入浓度为0.2 mmol·L⁻¹的SMX溶液中, 实验结束后过滤材料, 烘干称重。根据实验后PBC剩余量, 按照PBC与SMX质量比4:1确定下一次实验中SMX浓度, 重复吸附实验, 实验共进行5次。

1.4 分析方法

SMX浓度利用美国Agilent公司1260型高效液相色谱仪测定。流动相为乙酸(1%)和甲醇, 具体配比为60:40, 流速为1.0 mL·min⁻¹, 色谱柱为C18柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm), 检测波长为225 nm, 进样量为40 μL。采用美国FEI Quanta 250扫描电子显微镜(SEM)测定材料表面形貌特征; 用美国Micromeritics ASAP2020全自动比表面积测定仪(BET)分析材料比表面积及孔隙结构; 采用美国Thermo公司Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测定PBC表面活性官能团。

2 结果与讨论

2.1 松针生物炭的表征

1) 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析。PBC改性前后的红外光谱如图1所示。可以看出, PBC在改性前后特征吸收峰的位置基本相同。在3 435 cm⁻¹处的吸收峰为O—H的伸缩振动吸收峰; 位于1 632 cm⁻¹处的吸收峰可归于羧基的碳氧双键(C=O)产生的; 在1 106 cm⁻¹处为C—O对称伸缩振

动峰。改性后在 3 435、1 632 和 1 106 cm^{-1} 处吸收峰强度均有所增强,这说明改性有利于使 PBC 表面活性官能团含量增多。由此可见, PBC 中主要含有羧基和羟基等含氧官能团,可以与 SMX 中的苯环电子形成氢键^[22],有利于吸附的发生。

2) 扫描电镜 (SEM) 分析。图 2(a) 和图 2(b) 分别为 PBC 改性前后的 SEM 图。由图 2(a) 可见,改性前的松针生物炭表面光滑,无明显孔隙结构;改性后的松针生物炭表面更加疏松、凹凸不平(图 2(b)),颗粒物破碎程度加深,孔隙结构更加复杂,这些特征均有利于吸附反应的发生。

3) 比表面积 (BET) 分析。比表面积和孔径结构测定结果见表 1。由表 1 可知, PBC 的比表面积在吸附前为 $391.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,吸附后较吸附前降低了 30.1%, PBC 吸附后的微孔体积及平均孔深较吸附前也均有所降低。原因可能是吸附后的 SMX 附着在 PBC 表面,占据了 PBC 的吸附点位,堵塞了 PBC 的一些微孔。

2.2 吸附剂投加量对 SMX 去除效果的影响

图 3 为 PBC 投加量对 SMX 去除效果的影响结果。分别选取 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ PBC,反应达平衡后测得 SMX 平衡吸附量及 SMX 去除率。结果表明,在不同投加量条件下, PBC 对 SMX 的去除率有所不同。随着 PBC 投加量的增加,对 SMX 的去除率呈先显著增大后逐渐趋于平衡的趋势。当投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,去除率可达到 99.5%;当投加量继续增加到 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,去除率可高达 100%,但在吸附过程中单位吸附量逐渐减少。其原因可能是,提高 PBC 投加量可降低吸附剂和吸附质之间的浓度梯度^[23]。在 PBC 投加量较低时, PBC 表面的吸附点位得到充分利用, PBC 对 SMX 有较高的吸附量。随着投加量的增加,大量的吸附剂使 SMX 迅速吸附到 PBC 表面,导致溶液周边的 SMX 浓度降低,单位吸附容量下降。因此,选择 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 作为 PBC 最适投加量进行后续的实验。

2.3 初始 pH 对 SMX 去除效果的影响

考察了初始 pH(4.0~8.0) 对 PBC 吸附 SMX 的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知:当 pH 为

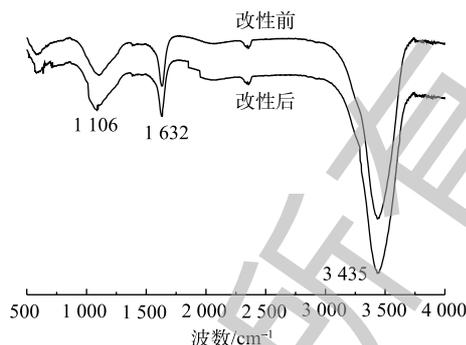
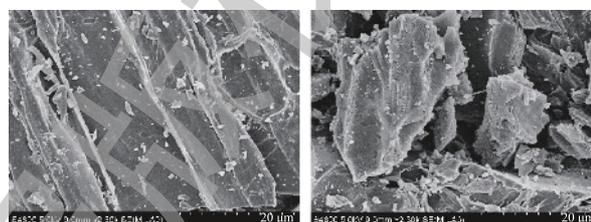


图 1 PBC 改性前后傅里叶红外光谱 (FT-IR) 图
Fig. 1 Fourier transform-infrared (FT-IR) spectra of PBC before and after the modification



(a) PBC 改性前 SEM 图 (b) PBC 改性后 SEM 图

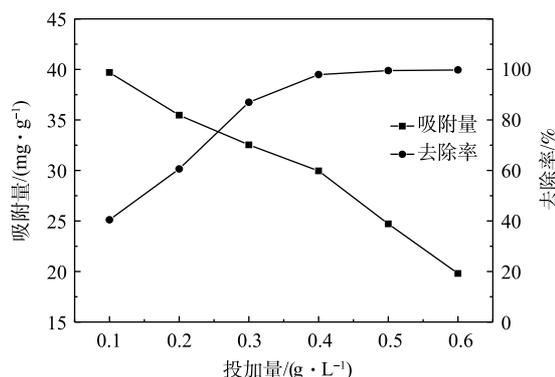
图 2 PBC 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of PBC

表 1 PBC 的比表面积与孔径结构分析

Table 1 Analysis of specific surface area and pore structure of PBC

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	d_p/nm
吸附前	391.0	0.194 6	0.113 1	1.990 7
吸附后	273.2	0.104 7	0.098 0	1.963 8



注: $c(\text{SMX})=0.04 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $m(\text{BC})=m(\text{PBC})=0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.0$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

图 3 PBC 投加量对 SMX 去除的影响

Fig. 3 Effect of PBC dosage on SMX removal

4.0~8.0时, 随着pH升高, SMX去除率下降; 当pH为4.0时, 去除率达96.5%; 当pH为8.0时, 去除率降至76%。这可能与SMX的 pK_a 有关。有研究^[24]表明, SMX的 pK_{a1} 为1.7, pK_{a2} 为5.6, 当溶液pH小于 pK_{a1} 时, SMX表面带正电荷; 当 $pK_{a1} < \text{pH} < pK_{a2}$ 时, SMX表面所带正电荷减少; 当溶液 $\text{pH} > pK_{a2}$ 时, SMX以阴离子形态存在。PBC的零点电荷测定值为 $\text{pH}_{\text{pzc}}=2.09$ (如图5所示), 当溶液 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, PBC表面带负电荷; 当溶液pH为6.0、7.0和8.0时, $\text{pH} > pK_{a2}$, 此时SMX分子会与PBC发生静电排斥作用, 故不利于吸附。因此, 当溶液pH为4.0时, PBC对SMX的吸附效果最好。随着pH的增加, 静电相互作用增强, 吸附容量减弱, 去除率也随之降低。有研究^[25-26]也表明, 溶液中pH的增加会降低黑碳对磺胺类抗生素的吸附能力。

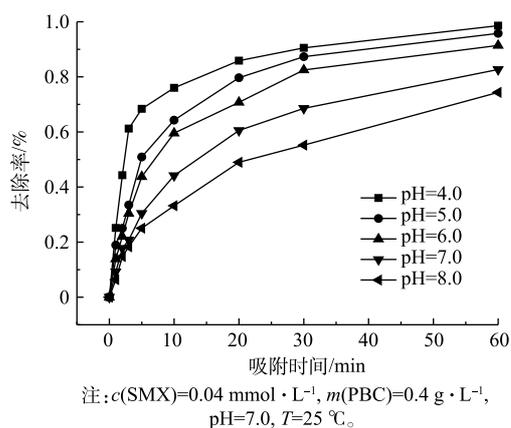


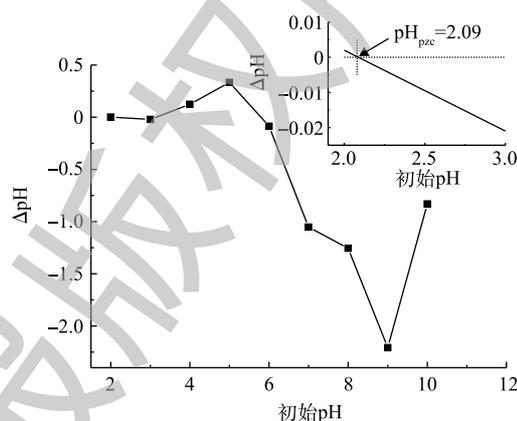
图4 pH对去除SMX的影响
Fig. 4 Effect of pH on SMX removal

2.4 吸附时间对SMX去除效果的影响

PBC对SMX的去除效果与吸附时间有关。为了使吸附反应彻底, 实验须进行240 min, 结果如图6所示, 在0~60 min内, 吸附容量和去除率都随时间增加明显增大, 且吸附速率很快。当吸附60 min时, PBC对SMX去除率达97.1%, 吸附容量为 $24.73 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当60 min以后, PBC去除率再无变化, 证明吸附完全。当吸附时间为180 min时, 吸附容量和去除率均无变化, 说明吸附达平衡。可以解释为起初PBC表面的活性点位较多, 使得SMX向PBC表面扩散速度很快。随着吸附时间的增加, 吸附剂孔隙中的活性点位被SMX占据不断减少, 吸附速率下降, 从而使吸附过程趋于平衡。

2.5 阴离子对SMX去除效果的影响

在实际应用中, 天然水体中含有的 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等阴离子可对材料的吸附性能造成不同程度的影响。本研究选用 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 和 NaHCO_3 , 考察了其在不同离子浓度下对PBC吸附SMX效果的影响, 结果如图7所示。由图7可知, 当 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 浓度从 $0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高至 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, SMX去除率分别降低了9.57%和8.56%, 随 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 浓度的增加, PBC对SMX的去除率逐渐降低, 这说明 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 浓度升高会抑制吸附反应的进行, CO_3^{2-} 抑制作用略强于 HCO_3^- 。抑制原



注: 小图显示出零点电荷点。
图5 PBC的 pH_{pzc} 测定
Fig. 5 pH_{pzc} measurement of PBC

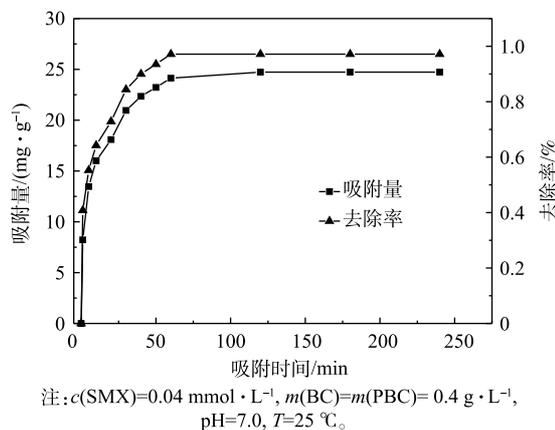


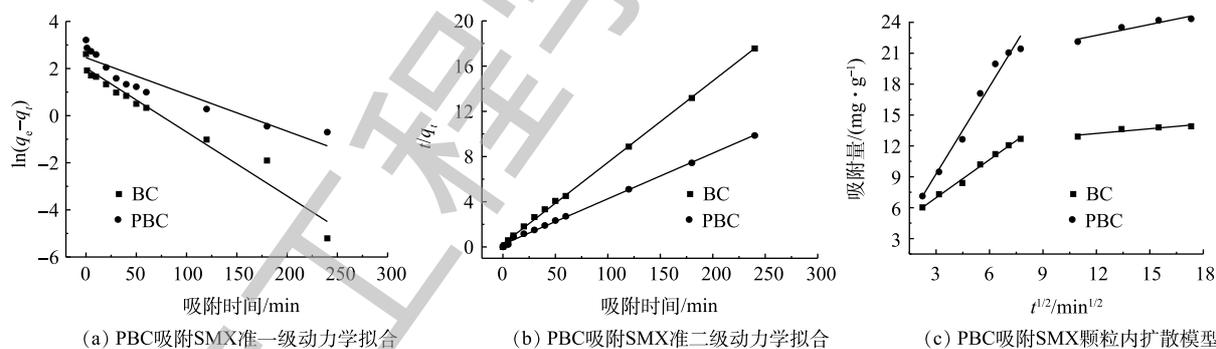
图6 吸附时间对去除SMX的影响
Fig. 6 Effect of adsorption time on SMX removal by BC and PBC

因可能归为2个方面：一方面， CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 阴离子会占据PBC表面的活性点位，阻碍吸附反应的进行；另一方面， CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 在水溶液中呈碱性。而有研究^[27]表明，碱性环境不利于磺胺类抗生素的吸附， SO_4^{2-} 浓度增加对去除率影响变化不大，这可能因为 SO_4^{2-} 在水溶液中是中性的，故就整个吸附进程来说，其对去除率的影响较小。

2.6 吸附动力学分析

研究吸附动力学是了解吸附机制的重要途径。为了研究PBC对SMX吸附的动力学行为，分别利用准一级和准二级动力学模型对实验获得的吸附数据进行动力学拟合分析(图8)。

准一级和准二级动力学模型拟合结果如图8(a)和图8(b)所示。表2列出了利用准一级和准二级动力学模型对实验数据进行拟合的结果，准二级动力学模型对SMX的实验数据拟合的可决系数较高($R^2 > 0.99$)，且应用准二级动力学方程得出的 q_e 的计算值与测得结果更为接近，这说明使用准二级动力学模型可以更好地描述此吸附过程。由表2可知，PBC对SMX的吸附量为 $24.79 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，约为改性前的2倍。颗粒内扩散模型结果见图8(c)。由图8(c)可以看出，吸附过程分为2个阶段：第1阶段的斜率大，说明吸附速率快，原因是SMX分子直接在PBC表面占据其吸附位点；第2阶段直线缓慢上升，可能是由于PBC表面的吸附位点被占据，使得SMX分子只能在粒子内部扩散作用下进入到PBC内部占据其微孔点位^[28]。拟合曲线不通过原点，表明表面扩散和颗粒内部扩散共同控制吸附进程。



注： $c(\text{SMX})=0.04 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $m(\text{BC})=m(\text{PBC})=0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.0$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

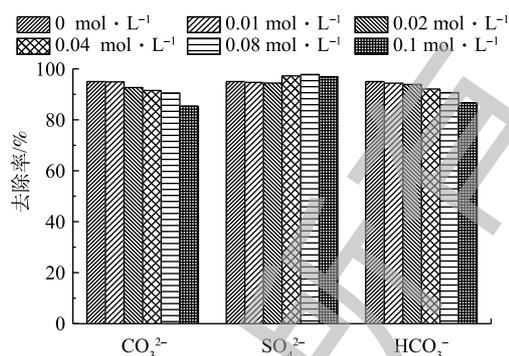
图8 PBC对SMX的吸附动力学模型

Fig. 8 Kinetic model for SMX adsorption on PBC

表2 PBC对SMX的吸附动力学拟合参数

Table 2 Kinetics parameters for SMX adsorption on PBC

样品	准一级动力学方程			准二级动力学方程			颗粒内扩散方程	
	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/min^{-1}	R^2	$k_p/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$n/(\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$	R^2	$k_3/(\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1})$	R^2
BC	7.55	2.72×10^{-2}	0.956 6	13.87	7.21×10^{-2}	0.999 1	1.23	0.992 4
PBC	11.69	1.56×10^{-2}	0.861 0	24.79	4.03×10^{-2}	0.997 7	2.83	0.972 1



注： $c(\text{SMX})=0.04 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $m(\text{BC})=m(\text{PBC})=0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.0$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

图7 阴离子对去除SMX的影响

Fig. 7 Effect of coexistence anions on SMX removal

2.7 吸附等温线拟合分析

吸附等温线模型反映了吸附平衡时吸附质分子在液相和固相间的分配情况, 是描述吸附剂性能的重要指标。PBC对SMX的吸附过程可用2种吸附等温线模型描述。将等温吸附实验数据分别与Langmuir模型和Freundlich模型进行拟合, 所得相关参数如表3所示。由表3可知, Freundlich模型的可决系数($R^2 > 0.98$)高于Langmuir模型的可决系数($R^2 > 0.87$), 由此可见, PBC对SMX的吸附过程用Freundlich模型拟合效果更好。Freundlich模型描述了吸附质吸附于吸附剂表面的非均相多层吸附假设^[29], 模型参数 $n > 1$ ^[30], 说明PBC和SMX间有较强的吸附力。 K_F 随温度升高而增加, 说明此吸附过程为吸热过程。

2.8 吸附热力学分析

在不同温度下PBC对SMX的吸附热力学参数如表4所示。由表4可知, 3个温度条件下标准吉布斯自由能变(ΔG)均小于零, 且随温度的升高, ΔG 的绝对值增大。这说明PBC对SMX的吸附过程是自发进行的, 且温度升高, 自发趋势增大。焓变(ΔH)大于零, 表明PBC对SMX的吸附反应为吸热反应, 且升高温度有利于吸附反应进行。熵变(ΔS)大于零, 这说明吸附体系的混乱程度增加, 吸附反应发生在固液两相界面上。

2.9 重复利用性考察

吸附剂的重复利用性能是衡量其经济价值的重要指标^[31], 通过5次实验考察了PBC的重复利用效果。由图9可知, PBC在第1、2和3次使用时, 对SMX的去除率分别为96.9%、91.3%和77.1%。虽然PBC对SMX的吸附量和去除率均随着使用次数的增加在逐渐减少, 但其仍具有较好的吸附效果。从第4次开始, PBC吸附性能明显有所下降, 原因可能是PBC表面的吸附点位被SMX逐渐占据至饱和所致。但5次实验结束后, PBC吸附量仍为14.45 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 去除率为43.4%, 且保持稳定。由此可见, PBC是一种可回收、高效的吸附剂。

3 结论

1) 经盐酸改性后PBC表面更加粗糙疏松。经盐酸改性后的松针生物炭对SMX的吸附量约为改性前的2倍, 这说明盐酸改性后的PBC对SMX的吸附性能具有显著提升。

2) 在pH为4.0时, 吸附剂对SMX的吸附效果最好; CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 对SMX的去除起抑制作用, CO_3^{2-} 抑制作用更强; SO_4^{2-} 对吸附反应影响较小。

3) PBC对SMX的吸附过程更符合准二级动力学模型和Freundlich等温线吸附模型, 吸

表3 PBC对SMX的吸附等温线拟合参数

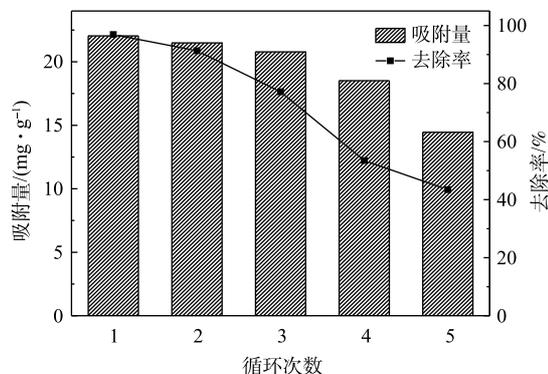
Table 3 Isotherms parameters for SMX adsorption on PBC

$T/^\circ\text{C}$	Langmuir模型			Freundlich模型		
	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2
283	43.43	2.03	0.874 7	19.44	4.28	0.980 2
298	44.59	2.28	0.893 2	22.62	4.15	0.983 2
313	45.79	2.41	0.874 3	24.57	4.03	0.980 6

表4 PBC对SMX的吸附热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of SMX adsorption on PBC

温度/K	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1})$
283	-6.98		
298	-7.73	5.77	45.14
313	-8.33		



注: $c(\text{SMX})=0.04 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $m(\text{PBC})=0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.0$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

图9 PBC重复使用对吸附SMX的影响

Fig. 9 Effect of the regeneration of PBC on SMX removal

附热力学参数表明 PBC 对 SMX 的吸附为自发的吸热反应。

4) PBC 在循环使用 5 次后, 对 SMX 的去除率仍在 40% 以上, 依然维持着良好的吸附去除效果。因其具有吸附效果好、成本低、可回收等优点, 因此, 可以认为经盐酸活化后的松针炭可能是去除水中 SMX 最佳的吸附剂之一。

参 考 文 献

- [1] LIU L, HU S, SHEN G, et al. Adsorption dynamics and mechanism of aqueous sulfachloropyridazine and analogues using the root powder of recyclable long-root, *Eichhornia crassipes*[J]. *Chemosphere*, 2018, 196(3): 409-417.
- [2] 杨帅, 余晓敏, 郭学博, 等. 二氧化氯对典型磺胺类抗生素的降解机制[J]. *环境化学*, 2019, 38(1): 38-45.
- [3] 陈哲, 吴立明, 苏怡. 生活饮用水中磺胺类抗生素污染现状及其控制的研究进展[J]. *上海预防医学*, 2018, 30(5): 80-83.
- [4] 吴娜娜, 钱虹, 李亚峰. 水中磺胺类抗生素去除技术研究进展[J]. *建筑与预算*, 2017, 10(6): 43-50.
- [5] QIU J R, ZHAO T, LIU Q Y, et al. Residual veterinary antibiotics in pig excreta after oral administration of sulfonamides[J]. *Environmental Geochemistry & Health*, 2016, 38(2): 549-556.
- [6] LI X D, YU H X, XU S S, et al. Uptake of three sulfonamides from contaminated soil by pakchoi cabbage[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 92(3): 297-302.
- [7] 郑吉, 周振超, 陈芳, 等. 3种常规消毒方法对磺胺类抗性基因削减效果的比较[J]. *环境科学*, 2017, 38(4): 1497-1505.
- [8] LEVCHU I, RUEDA M J J, SILLANPÄÄ M. Removal of natural organic matter (NOM) from water by ion exchange: A review[J]. *Chemosphere*, 2017, 192: 90-104.
- [9] 刘吉开, 万甜, 程文, 等. 饮用水中典型磺胺类抗生素的深度处理工艺对比[J]. *净水技术*, 2018, 37(7): 44-49.
- [10] WANG C, YAO X, WANG P, et al. Effects of water environmental factors on the photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by Ag/UiO-66 composite under visible light irradiation[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2018, 748(5): 314-322.
- [11] ZHANG C, LAI C, ZENG G M, et al. Efficacy of carbonaceous nanocomposites for sorbing ionizable antibiotic sulfamethazine from aqueous solution[J]. *Water Research*, 2016, 95(14): 103-112.
- [12] RUI L, ZHANG Y L, CHU W L, et al. Adsorptive removal of antibiotics from water using peanut shells from agricultural waste[J]. *RSC Advances*, 2018, 24(8): 13546-13555.
- [13] 王栋纬, 宋燕西, 冷晓凡, 等. 氧化石墨烯对磺胺甲恶唑和磺胺甲基嘧啶的吸附性能研究[J]. *分析化学*, 2018, 46(2): 211-216.
- [14] WU J, ZHAO H, CHEN R, et al. Adsorptive removal of trace sulfonamide antibiotics by water-dispersible magnetic reduced

- graphene oxide-ferrite hybrids from wastewater[J]. *Journal of Chromatography B*, 2016, 1029-1030: 106-112.
- [15] NAM S W, JUNG C, LI H, et al. Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2015, 136(3): 20-26.
- [16] MOUNI L, MERABET D, BOUZAZA A, et al. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone[J]. *Desalination*, 2013, 276(1): 148-153.
- [17] AHMAD M, LEE S, RAJAPAKSHA A, et al. Trichloroethylene adsorption by pine needle biochars produced at various pyrolysis temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 143(1): 615-622.
- [18] FENG Z, ZHU L. Sorption of phenanthrene to biochar modified by base[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2018, 12(2): 1.
- [19] ZHANG S, ZHANG H, CAI J, et al. Evaluation and prediction of cadmium removal from aqueous solution by phosphate-modified activated bamboo biochar[J]. *Energy & Fuels*, 2017: 32(4): 4469-4477.
- [20] 张江, 孙宁宁, 张景环, 等. 改性石墨烯-生物炭复合材料对磺胺类抗生素的吸附[J]. *山东化工*, 2017, 46(23): 39-39.
- [21] 房聪, 房烽, 张黎明, 等. 秸秆活性炭活化过一硫酸盐降解酸性橙 7[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(1): 242-250.
- [22] 朱青. 改性生物炭对水中磺胺嘧啶的去除试验研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2018.
- [23] CICEK F, DURSUN O, AHMET O, et al. Low cost removal of reactive dyes using wheat bran[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(1): 408-416.
- [24] LUCIDA H, PARKIN J E, UNDERLAND V B. Kinetic study of the reaction of sulfamethoxazole and glucose under acidic conditions: I. Effect of pH and temperature[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2000, 202(1): 47-62.
- [25] ZHENG H, WANG Z Y, JIAN Z, et al. Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 181(56): 60-67.
- [26] TEIXIDÓ M, PIGNATELLO J J, BELTRÁN J L, et al. Speciation of the ionizable antibiotic sulfamethazine on black carbon (biochar)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(23): 10020-10027.
- [27] CHIOU C T, MALCOM R L, BRINTON T I, et al. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids[J]. *Environmental Science & Technology*, 1986, 20(5): 502-508.
- [28] TAQVI S I H, HASANY S M, BHANGER M I. Sorption profile of Cd (II) ions onto beach sand from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(1): 37-44.
- [29] DANMALIKI G I, SALEH T A. Influence of conversion parameters of waste tires to activated carbon on adsorption of

dibenzothiophene from model fuels[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 117: 50-55.

[30] 吕迪. 改性活性炭吸附水中内分泌干扰物双酚A的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2017.

[31] LIU T, XIE Z, ZHANG Y, et al. Preparation of cationic polymeric nanoparticles as an effective adsorbent for removing diclofenac sodium from water[J]. *RSC Advances*, 2017, 61(7): 38279-38286.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Adsorption performance of hydrochloric acid-modified pine needle biochar on sulfamethoxazole

WANG Nan¹, WU Wei^{1,*}, YANG Chunguang¹, HUANG Tianyin¹, CHEN Jiabin², YANG Jingjing¹

1. School of Environment Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China

2. School of Environment Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

*Corresponding author, E-mail: anluyang2008@126.com

Abstract The pine needle biochar (PBC) was prepared with resource of pine needles and activation agent of hydrochloric acid, and was used to adsorb and remove sulfamethoxazole (SMX). The effects of dosage, pH value, initial pH, adsorption time and concentration of coexistence anions on the adsorption performance of PBC were investigated. The adsorption kinetics model and adsorption isotherm model were used to conduct the fitting analysis. The characterization results of scanning electron microscopy (SEM), Surface area analysis (BET) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) demonstrated that the pine needle biochar activated by hydrochloric acid had loose and porous surface and contained oxygen functional groups such as carboxyl groups and hydroxyl groups. The removal rate of SMX reached 97.1% after 60min adsorption at PBC dosage of 0.4 g·L⁻¹. Within the pH range from 4.0 to 8.0, SMX removal rate by PBC decreased as pH increased. Both CO₃²⁻ and HCO₃⁻ inhibited the adsorption reaction and the former was stronger. SO₄²⁻ had slight effect on the adsorption process. The SMX adsorption by PBC could be described by quasi-second-order kinetic equation, and be better fitted by Freundlich isotherm equation ($R^2 > 0.98$). The thermodynamic parameters indicated that the adsorption process of PBC to SMX was a spontaneous endothermic reaction. The SMX removal rate by PBC was still above 40% after five recycles. Considering the good adsorption and recycle effects, PBC has a good application prospect. This study can provide reference for its application in water pollution control.

Keywords pine needle biochar; adsorption; sulfamethoxazole