

**编者按** 各类抗生素作为水体中的新型污染物,具有很大的环境风险。我国是抗生素生产大国,抗生素总产量最高占到世界总产量的 30%。同时,我国也是抗生素消费大国。巨大规模的抗生素的生产和消费活动,使得各类抗生素及代谢产物进入水体的风险巨大。因此,抗生素的高效去除不仅是抗生素生产企业制药废水处理中面临的重要课题,也是市政生活污水处理中面临的重要挑战。为促进污水中抗生素类污染物的去除技术与交流,本刊特将相关研究领域学者撰写的论文集集中在一个专题刊发,以飨读者。



文章栏目:“废水中抗生素的去除技术研究”专题

DOI 10.12030/j.cjee.201910107

中图分类号 X703

文献标识码 A

韩润平, 闻康, 李一, 等. 磁性活性炭对废水中盐酸土霉素的吸附[J]. 环境工程学报, 2020, 14(9): 2443-2449.

HAN Runping, WEN Kang, LI Yi, et al. Adsorption of oxytetracycline hydrochloride in wastewater by magnetic activated carbon in batch mode[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(9): 2443-2449.

## 磁性活性炭对废水中盐酸土霉素的吸附

韩润平\*, 闻康, 李一, 彤雅婵

郑州大学化学学院, 郑州 450001

第一作者: 韩润平(1967—), 男, 博士, 教授。研究方向: 环境化学与工程。E-mail: [rphan67@zzu.edu.cn](mailto:rphan67@zzu.edu.cn)

\*通信作者

**摘要** 利用磁性材料易分离和活性炭具有良好的吸附性能的特点,制备了磁性活性炭(MAC),研究了其对废水中盐酸土霉素(OTC-HCl)的吸附性能。应用批处理方式,研究了影响MAC吸附性能的因素,并对吸附动力学和等温线进行了分析。酸性条件有利于OTC-HCl的吸附,共存盐的影响小,升温有利于OTC-HCl的吸附。303 K时对OTC-HCl的吸附量达到 $338 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。模型拟合分析表明, Elovich方程可准确地预测时间对吸附量的影响, Toth和Langmuir模型可以描述吸附平衡过程。Elovich方程可以预测解吸时间对解吸量的影响,吸附OTC-HCl的MAC有一定的重复使用性能。以上结果表明,MAC具有良好的吸附能力,可用于废水中土霉素的吸附去除。**关键词** 吸附; 磁性活性炭; 盐酸土霉素; 模型分析

土霉素(oxytetracycline, OTC)是常见的四环素类抗生素,广泛用作抗菌剂。土霉素进入生物体后,约50%~80%无法被吸收,被排出体外。一般而言,抗生素释放到水环境中后,一方面不易被清除,另一方面容易诱变耐药基因,由此造成相关环境风险<sup>[1]</sup>,因此,废水中土霉素的去除研究十分必要。

吸附法广泛用于难降解污染物(如重金属离子、抗生素类、氯代酚类、染料等)的去除。活性炭(AC)具有孔隙多、比表面积大的表面特征,在废水处理领域中主要用于处理重金属、染料、有机物以及净化饮用水等方面<sup>[2-3]</sup>。但AC价格高,粉末状的AC从溶液中分离回收困难,在吸附过程中常常有质量损失。

磁性材料具有特殊性,可以在外磁场的存在下将固体材料从溶液中分离出来,近10年来受到重视。但直接用磁性材料如 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 作吸附剂,吸附能力差。将活性炭赋予磁性,在保证其基本吸附性能的基础上,能够实现简单分离,解决了AC在使用过程中固液分离困难以及不易回收的问题,

收稿日期: 2019-10-07; 录用日期: 2020-02-28

基金项目: 河南省基础与前沿研究项目(142300410224)

在废水处理中的应用范围更加广泛<sup>[4-6]</sup>。本课题组采用共沉淀法制备了磁性活性炭(MAC),在表征的基础上,研究了其对阳离子染料、氯代酚和硝基酚的吸附性能,发现MAC有较大的吸附量,且可以再生使用,同时具有好的固水分离性能<sup>[7-8]</sup>。本研究利用盐酸土霉素(OTC-HCl)作为目标物,探讨MAC对OTC-HCl的吸附和解吸特征,并用吸附模型对实验结果进行了拟合,所得结果为其进一步工程化应用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料、试剂与仪器

原料:粉末活性炭(AC, 200目)。试剂:FeSO<sub>4</sub>、FeCl<sub>3</sub>、NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaCl<sub>2</sub>、盐酸土霉素(OTC-HCl, 化学纯)、聚乙二醇,实验所用化学试剂未特殊指明均为分析纯,实验过程中所用水均为蒸馏水。仪器:恒温振荡器(SHZ-82,常州国华电器有限公司)、紫外-可见分光光度计(752,上海舜宇恒平仪器有限公司)、精密酸度计(PHS-3C,上海仪电科学仪器)。

### 1.2 实验方法

采用文献中的方法<sup>[8]</sup>,称取1.6 g AC和0.04 g聚乙二醇,放于水中,搅拌15 min。随后加入2.03 g FeCl<sub>3</sub>和1.39 g FeSO<sub>4</sub>,继续搅拌30 min。随后滴加pH=12.5的氨水溶液,直至溶液的pH为11,陈化30 min,恒温水浴50℃。反应结束后,用磁铁分离产物,蒸馏水洗涤60℃干燥,制得MAC。

表征结果说明,MAC中磁性材料 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为主要成分,AC约为50%;MAC的饱和磁化强度为5.20 emu·g<sup>-1</sup>,表面积为1.13×10<sup>3</sup> m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,MAC的等电点pH为7.09,MAC呈现无规则的颗粒状结构且颗粒尺寸不均匀,大多数微粒尺寸小于1 μm。

采用静态法进行实验,将0.015 g MAC放入50 mL锥形瓶中,加入一定质量浓度的OTC-HCl溶液10 mL,在恒温振荡器进行吸附。一定时间后,采用磁铁分离,取上清液,用分光光度法测定OTC-HCl的浓度,根据吸附前后溶液的浓度差计算。吸附温度分别控制在293、303和313 K。土霉素的测定采用紫外分光光度法,测定波长为269 nm。依据吸收定律,吸光度与OTC的质量浓度在一定范围内呈线性关系。

按固液比为1.5 g·L<sup>-1</sup>加入MAC和500 mg·L<sup>-1</sup> OTC-HCl溶液,于303 K恒温振荡器中吸附600 min,取出锥形瓶,进行磁铁分离,测定上清液中OTC-HCl的浓度,计算方法见式(1)。

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

式中: $q_e$ 为单位吸附量,mg·g<sup>-1</sup>;  $C_0$ 、 $C_e$ 分别为吸附前后OTC-HCl的浓度,mg·L<sup>-1</sup>;  $V$ 为溶液的体积,L;  $m$ 为吸附剂用量,g。

固液分离后的OTC-HCl-MAC用蒸馏水洗涤数次后干燥,然后用0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaOH溶液作为解吸液脱附(固液比为1.5 g·L<sup>-1</sup>),计算解吸率( $D$ ,吸附质解吸后进行溶液的量与解吸前吸附剂上的量比值)。将解吸后的MAC用蒸馏水洗涤干燥,进行新一轮的再生实验,计算再生率(再生率为再吸附时单位质量吸附剂的吸附量与第1次吸附时的吸附量比值)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶液pH对吸附效果的影响

溶液pH不仅影响吸附剂表面的性质,也影响吸附质的存在状态。溶液pH对MAC吸附OTC-HCl的结果如图1所示( $C_0=500$  mg·L<sup>-1</sup>,  $t=600$  min,  $T=303$  K)。由图1可知,在pH为3~6时,吸附量变化不大,pH超过6时,吸附量逐渐减小。由于OTC-HCl溶液的初始pH为3.40,因此后续实验可以不调pH。

土霉素是一种两性物质, 具有多种极性基团, 包括氨基和羟基, 有两级离解常数 ( $pK_{a1}=3.53$ ,  $pK_{a2}=9.58$ )<sup>[9]</sup>。在  $pH<3.53$  时, OTC 主要以正离子状态存在; 在  $3.53<pH<9.58$  时, OTC 以两性分子存在; 在  $pH>9.58$  时, 主要以负离子的形式存在。MAC 的等电点为 7.09, 当溶液 pH 小于 7.09 时, 吸附剂表面带正电, 故当溶液  $pH<3.3$  时, 吸附剂和吸附质之间产生静电排斥, 影响吸附作用的进行。当  $3.53<pH<7.09$  时, 土霉素主要以两性分子状态存在, MAC 表面带正电荷, 两性的 OTC 与 MAC 可能通过静电引力、氢键作用力和范德华力结合, 此时 OTC-HCl 易吸附在 MAC 表面。当溶液  $pH>7.09$  时, OTC 与 MAC 之间形成静电斥力, 故 MAC 对 OTC-HCl 的吸附能力逐渐降低。

## 2.2 溶液盐度对吸附效果的影响

实际废水中常常含有盐类, 因此, 研究盐浓度对吸附的影响十分必要。不同浓度的 NaCl 和  $CaCl_2$  对吸附的影响如图 2 所示 ( $C_0=500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $t=600 \text{ min}$ ,  $T=303 \text{ K}$ )。可以看出, 不同浓度的 NaCl 和  $CaCl_2$  对吸附量的影响很小, 说明无机盐离子的存在对吸附过程基本无影响, 也说明离子交换作用不是主要的吸附机理。采用 Mag@ZnO- $Co_3O_4$  对土霉素进行吸附, 得出的结论<sup>[10]</sup> 与本研究一致。

## 2.3 吸附时间的影响

接触时间对吸附的影响如图 3 所示 ( $C_0=500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )。可以看出, 随着温度的增加, MAC 对 OTC-HCl 吸附量逐渐变大, 说明该吸附过程是一个吸热反应。在同一温度下, 随着时间的增加, 吸附量迅速变大, 然后增加幅度变小, 最后趋于平衡。平衡时间超过 600 min, 说明存在着内扩散的作用。在同样条件下, 磁性氧化铁对 OTC-HCl 几乎没有结合能力。

采用常见的 3 种动力学模型 (见表 1) 对动力学结果进行非线性拟合分析, 结果见表 2, 拟合曲线见图 3。表 2 中误差按式 (2) 计算。

$$E = \sum (q - q_c)^2 \quad (2)$$

式中:  $E$  为误差;  $q$  为实验结果;  $q_c$  为理论计算结果。

根据表 2 的结果, 可决系数  $R^2$  由大到小依次为 Elovich 方程 > 双常数方程 > 准二级动力学模型, 误差则依次变大。由图 3 可看出, Elovich 方程的拟合曲线与实验曲线最接近, 因此, Elovich 方程

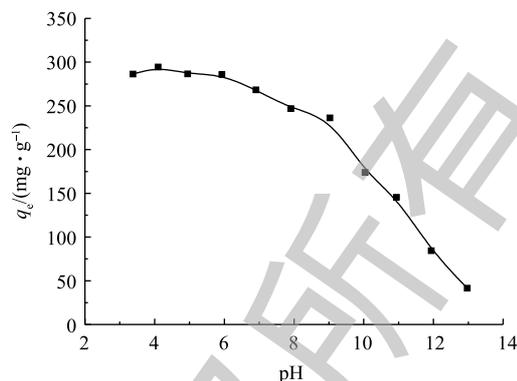


图 1 溶液 pH 对吸附的影响

Fig. 1 Effect of solution pH on adsorption amount

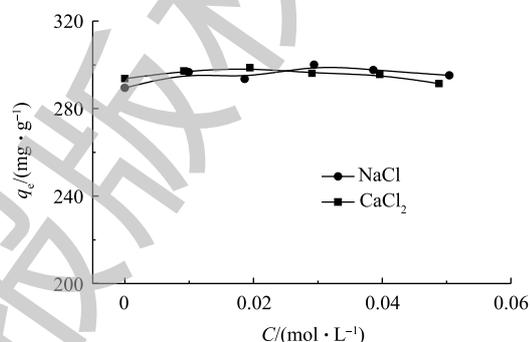


图 2 盐浓度对吸附的影响

Fig. 2 Effect of salt concentration on adsorption amount

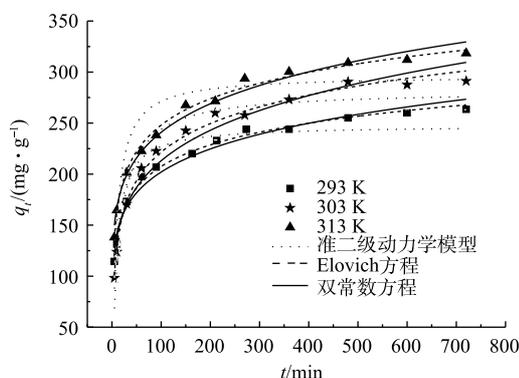


图 3 接触时间对吸附量的影响及拟合曲线

Fig. 3 Effect of contact time on adsorption amount and fitted curves with kinetic models

表1 吸附动力学模型和吸附等温线模型

Table 1 Expression of selected kinetic models and isotherm models

模型名称	方程式	符号说明
准二级动力学模型	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	$k_2$ 为准二级速率常数
Elovich方程	$q_t = A + B \ln t$	$A$ 和 $B$ 为常数
双常数方程	$\ln q_t = \ln A + K_s \ln t$	$A$ 为常数, $K_s$ 为吸附速率系数
Langmuir模型	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_m$ 为单分子层理论饱和吸附量; $K_L$ 为与结合能有关的常数
Temkin模型	$q_e = A + B \ln C_e$	$A$ 和 $B$ 为方程参数
Koble-Corrigan模型	$q_e = \frac{A C_e^n}{1 + B C_e^n}$	$A$ 和 $B$ 为方程参数
Toth模型	$q_e = \frac{q_m C_e}{[1 + (b_T C_e)^{1/n_T}]^{n_T}}$	$q_m$ 为最大吸附量; $b_T$ 为Langmuir平衡常数; $n_T$ 为参数

表2 MAC对OTC-HCl的动力学模型拟合结果

Table 2 Fitted results of OTC-HCl adsorption onto MAC with kinetic models

模型	$T/K$	$q_{e(\text{theo})}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$	$R^2$	误差 $E$
准二级动力学模型	293	248±6	$(4.43 \pm 0.92) \times 10^{-4}$	0.893	$2.64 \times 10^3$
	303	282±8	$(2.27 \pm 0.44) \times 10^{-4}$	0.933	$2.88 \times 10^3$
	313	296±10	$(3.61 \pm 0.93) \times 10^{-4}$	0.839	$5.87 \times 10^3$
方程	$T/K$	$A$	$B$	$R^2$	误差 $E$
Elovich方程	293	66.6±3.6	30.6±0.7	0.994	152
	303	35.7±5.6	40.4±1.1	0.991	365
	313	76.2±4.6	37.3±0.9	0.993	242
方程	$T/K$	$A$	$K_s$	$R^2$	误差 $E$
双常数方程	293	99.7±5.1	0.153±0.009	0.970	740
	303	89.2±7.2	0.189±0.015	0.955	$1.91 \times 10^3$
	313	116±5	0.159±0.007	0.983	613

注:  $q_{e(\text{exp})}$ 分别为263、291、318  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

更好地预测吸附动力学过程。

由  $t_{1/2}$  值(吸附量达到平衡吸附量一半时需要的时间)可以计算扩散系数。假定吸附剂为均匀球形颗粒, 孔隙扩散系数<sup>[7,11-12]</sup>可按式(3)计算。

$$D_p = \frac{0.03r_0^2}{t_{1/2}} \quad (3)$$

式中:  $D_p$ 为扩散系数,  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $r_0$ 为吸附剂直径,  $\text{cm}$ ;  $t_{1/2}$ 为单位吸附量过半时的吸附时间,  $\text{s}$ 。

由Elovich方程计算出的  $t_{1/2}$ , 可得温度为293、303、313 K时OTC-HCl在MAC表面的扩散系数, 其数值分别为  $6.00 \times 10^{-13}$ 、 $3.30 \times 10^{-13}$ 、 $5.43 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。所得扩散系数的数量级为  $10^{-13}$ , 孔隙扩散过程对吸附的影响较大, 可以影响吸附速率及平衡时间。

#### 2.4 OTC-HCl浓度的影响

不同OTC-HCl平衡浓度的影响如图4所示。可以看出, 在浓度较低时, 随着浓度的增加, 吸附量迅速变大, 随后吸附量增加缓慢, 最终趋于平衡。这是因为在浓度低时, MAC具有较多的活

性位点, 易结合 OTC-HCl, 随浓度的增加, 吸附量增加幅度较大; 随着 OTC-HCl 浓度的增加, 单位吸附量缓慢增加, 趋势逐渐平缓, 是因为 MAC 的吸附位点被逐渐饱和, 吸附逐渐达到饱和状态。由图 4 还可看出, 温度升高有利于吸附。

采用常见的 4 种吸附等温线模型(方程式见表 1) 对不同温度下的结果进行拟合, 结果见表 3, 拟合曲线见图 4。可以看出, Langmuir 模型的  $R^2$  较大, 误差较小, 说明该模型可以较好地预测平衡吸附过程。该吸附过程主要是单分子层的吸附过程。另外,  $q_m$  与实验所得  $q_e$  接近, 且  $q_m$  和  $q_e$  均随着温度升高变大, 说明该吸附过程是一个吸热反应。Temkin 模型适用于多相表面吸附, 可以看出, 该模型的拟合结果较差, 不适合用来描述吸附过程。Koble-Corrigan 模型是 Langmuir 和 Freundlich 模型的结合形式, 拟合所得  $R^2$  较大, 误差较小, 可以用于描述其吸附过程。其  $n$  值为 0.791~0.925,  $B$  值为 0.204~0.281, MAC 吸附 OTC-HCl 包含单分子和多分子层吸附共存的过程。Toth 模型克服 Langmuir 模型对高浓度和 Freundlich 模型对低浓度的限制, 适应多种类型等温线的拟合。根据表 3 的拟合结果, 发现 Toth 模型得到的最大吸附量与实验值接近, 误差最小, 且图 4 中 Toth 的拟合曲线与实验曲线最接近, 说明 Toth 模型预测平衡吸附过程最好, 也说明该吸附过程含有不均匀表面的吸附。由于在同一条件下, 由 Toth 模型和 Koble-Corrigan 模型得到的  $R^2$  值和误差非常接近, 因此两者的拟合曲线几乎重叠。

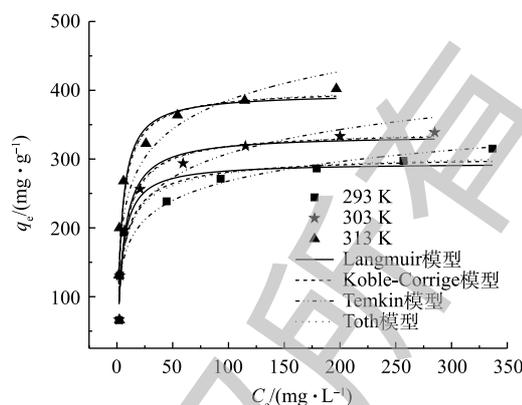


图 4 平衡浓度对吸附的影响及拟合曲线

Fig. 4 Effect of equilibrium concentration on adsorption amount and fitted curves

表 3 MAC 吸附 OTC-HCl 的吸附等温线拟合结果

Table 3 Fitted results of OTC-HCl adsorption onto MAC with isotherm models

模型	$T/K$	$q_{e(\text{exp})}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$q_{m(\text{theo})}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$R^2$	误差 $E$
Langmuir	293	315	$0.239\pm 0.051$	$294\pm 11$	0.935	$3.03\times 10^3$
	303	338	$0.118\pm 0.025$	$335\pm 9$	0.976	$1.46\times 10^3$
	313	402	$0.262\pm 0.077$	$396\pm 27$	0.872	$1.18\times 10^4$
模型	$T/K$	$q_{e(\text{exp})}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$A$	$B$	$R^2$	误差 $E$
Temkin	293	315	$80.7\pm 17.6$	$40.7\pm 4.3$	0.925	$3.49\times 10^3$
	303	338	$76.2\pm 18.6$	$50.3\pm 4.9$	0.936	$3.92\times 10^3$
	313	402	$108\pm 31$	$60.3\pm 9.8$	0.841	$1.47\times 10^4$
模型	$T/K$	$A$	$B$	$n$	$R^2$	误差 $E$
Koble-Corrigan	293	$86.3\pm 33.4$	$0.281\pm 0.096$	$0.791\pm 0.299$	0.925	$2.94\times 10^3$
	303	$69.7\pm 17.5$	$0.204\pm 0.047$	$0.918\pm 0.164$	0.973	$1.40\times 10^3$
	313	$111\pm 56$	$0.275\pm 0.123$	$0.925\pm 0.461$	0.847	$1.18\times 10^4$
模型	$T/K$	$q_{m(\text{theo})}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b_T$	$n_T$	$R^2$	误差 $E$
Toth	293	$317\pm 40$	$0.419\pm 0.424$	$1.52\pm 0.78$	0.929	$2.79\times 10^3$
	303	$345\pm 19$	$0.225\pm 0.082$	$1.18\pm 0.30$	0.974	$1.35\times 10^3$
	313	$406\pm 64$	$0.304\pm 0.272$	$1.15\pm 0.82$	0.848	$1.17\times 10^4$

## 2.5 吸附剂的解吸及再吸附性能

吸附剂循环利用可以回收吸附质,也可以提高吸附剂的效率<sup>[13-14]</sup>。采用  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液作为解吸剂,3次解吸率分别为 62.2%、54.2% 和 47.7%,再生率分别为 85.4%、76.0% 和 75.8%。结果说明 MAC 有一定的解吸及重复使用性能。

一次解吸时间对解吸率的影响结果如图 5 所示。可以看出,解吸开始时,解吸速率快,5 min 解吸率就达到了 26.3%;随后变缓,在 480 min 时,实现了解吸基本平衡,解吸率达到 62.2%。解吸率及再生率下降的原因主要是部分 HCl-OTC 进入吸附剂孔内部,或与吸附剂结合牢固,不易解吸下来。使用多次后,采用外部磁场仍很容易进行分离,说明磁性稳定。

采用表 1 的动力学方程对图 5 的结果进行拟合分析,拟合曲线见图 5。拟合结果如下:准二级动力学模型,解吸率 $= (60.7 \pm 1.3)\%$ ,  $k_2 = (1.88 \pm 0.32) \times 10^{-3}$ ,  $R^2 = 0.935$ , 误差=88.4; Elovich 方程,  $A = 16.1 \pm 1.7$ ,  $B = 7.71 \pm 0.36$ ,  $R^2 = 0.978$ , 误差=294; 双常数方程,  $A = 12.5 \pm 1.1$ ,  $K_s = 0.141 \pm 0.020$ ,  $R^2 = 0.892$ , 误差=16.1。

根据  $R^2$ 、误差和拟合曲线与实验值的比较结果,准二级动力学模型和 Elovich 方程可以预测解吸动力学,且 Elovich 方程的  $R^2$  值最大,误差最小,且该模型主要描述离子交换过程。OTC-HCl-MAC 的解吸过程很可能是离子交换的过程。

采用 MAC 吸附对氯苯酚和对硝基苯酚,也可用 NaOH 溶液进行再生,解吸过程可用准二级动力学模型和 Elovich 方程预测,但准二级动力学模型更准确<sup>[7]</sup>,这与本研究的结果有区别。阳离子表面活性剂改性树叶对 2,4-二氯苯酚有较好的吸附能力,用 75% 乙醇溶液解吸,准二级动力学模型可拟合解吸结果<sup>[15]</sup>,这也与本研究的结果有差别。

## 3 结论

- 1) 溶液 pH 影响 MAC 对 OTC-HCl 的吸附量,共存盐的影响小,升温有利于吸附。
- 2) MAC 对 OTC-HCl 的吸附过程符合 Langmuir 模型和 Elovich 动力学模型,推测该过程是单分子层的非均相扩散过程。
- 3) 吸附 OTC-HCl 后的 MAC 有一定的解吸再生性能,MAC 可用于水体中此类污染物的去除。

## 参考文献

- [1] ZHENG S L, QIU X Y, CHEN B, et al. Antibiotics pollution in Jiulong River estuary: Source, distribution and bacterial resistance[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(11): 1677-1685.
- [2] BHATNAGAR A, HOGLAND W, MARQUES M, et al. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 219(1): 499-511.
- [3] 吴维,赵新华,刘旭.粉末活性炭处理抗生素污染原水试验研究[J]. *给水排水*, 2012, 38(5): 133-136.
- [4] 罗珍贞,王星敏,汤敏,等.原位掺铁制备磁性活性炭吸附处理苯胺[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9): 5203-5209.
- [5] OLIVEIRA L C A, RIOS R, FABRIS J D, et al. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water[J]. *Carbon*, 2002, 40(12): 2177-2183.

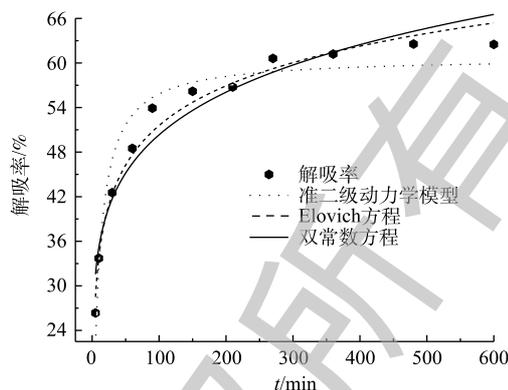


图 5 OTC-HCl 的解吸动力学及拟合曲线

Fig. 5 Desorption kinetics of OTC-HCl loaded MAC and fitted curves

- [6] 韩润平, 房丽燕, 李小钰, 等. 聚乙烯亚胺负载四氧化三铁对刚果红吸附研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2019, 40(2): 59-65.
- [7] RONG Y C, HAN R P. Adsorption of p-chlorophenol and p-nitrophenol in single and binary systems from solution using magnetic activated carbon[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2019, 36(6): 942-953.
- [8] RONG Y C, LI H, XIAO L H, et al. Adsorption of malachite green dye from solution by magnetic activated carbon in batch mode[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2018, 106: 273-284.
- [9] KULSHRESTHA P, GIESE R F, AGA D S. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: Insights on factors affecting its mobility in soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(15): 4097-4105.
- [10] LIAN L L, LV J Y, LOU D W. Synthesis of novel magnetic microspheres with Bi-metal oxide shell for excellent adsorption of oxytetracycline[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(11): 10298-10306.
- [11] DOGAN M, OZDEMIR Y, ALKAN M. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite[J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 75(3): 701-713.
- [12] SONG J Y, ZOU W H, BIAN Y Y, et al. Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column mode[J]. *Desalination*, 2011, 265(1/2/3): 119-125.
- [13] ZHANG R D, ZHANG J H, ZHANG X N, et al. Adsorption of congo red from aqueous solutions using cationic surfactant modified wheat straw in batch mode: Kinetic and equilibrium study[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(5): 2578-2583.
- [14] HU Y Y, HAN R P. Selective and efficient removal of anionic dyes from solution by zirconium (IV) hydroxide coated magnetic materials[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019, 64(2): 791-799.
- [15] REN X F, ZHANG R D, LU W Z, et al. Adsorption potential of 2,4-dichlorophenol onto cationic surfactant-modified Phoenix tree leaf in batch mode[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(14): 6333-6346.

(本文编辑: 郑晓梅)

## Adsorption of oxytetracycline hydrochloride in wastewater by magnetic activated carbon in batch mode

HAN Runping\*, WEN Kang, LI Yi, RONG Yachan

College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China

\*Corresponding author, E-mail: rphan67@zzu.edu.cn

**Abstract** Based on the easy separation of magnetic materials and good adsorption performance of activated carbon, a type of magnetic activated carbon (MAC) was prepared by co-precipitation and its adsorption property toward oxytetracycline hydrochloride (OTC-HCl) was studied. The batch experiments were conducted to study the impact factors of MAC adsorption ability and analyze the adsorption kinetics and isotherms. The results showed that both acidic conditions and the increase of temperature were in favor of OTC-HCl adsorption, while existence of common salt had slight influence. Adsorption amount reached  $338 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  at 303 K. The adsorption equilibrium could be fitted by Langmuir model and Toth model, and Elovich equation could accurately predict the effect of time on adsorption amount and the effect of desorption time on the desorption amount. Furthermore, OTC-HCl-loaded MAC could be regenerated and reused to some extent. MAC is promising to be applied in wastewater treatment due to its good adsorption ability.

**Keywords** adsorption; magnetic activated carbon; oxytetracycline hydrochloride; model analysis