

2019-12-28

## Study on Electro-Sorption of Heavy Metals and Sulfamethoxazole on Activated Carbon Fibers

Wen-jun ZHAO

Bing-xin JIA

Ya-nan ZHANG

Jiu-nian GUAN

Jiao QU

*School of Environment, Northeast Normal University, Changchun Jilin, 130000, China,;*  
quj100@nenu.edu.cn

Ying LU

*School of Environment, Northeast Normal University, Changchun Jilin, 130000, China,;*  
luy332@nenu.edu.cn

---

### Recommended Citation

Wen-jun ZHAO, Bing-xin JIA, Ya-nan ZHANG, Jiu-nian GUAN, Jiao QU, Ying LU. Study on Electro-Sorption of Heavy Metals and Sulfamethoxazole on Activated Carbon Fibers[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2019 , 25(6): 669-681.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180823

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol25/iss6/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180823

Artical ID:1006-3471(2019)06-0669-13

Cite this: *J. Electrochem.* 2019, 25(6): 669-681

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 活性炭纤维电吸附重金属及磺胺甲恶唑性能研究

赵文君, 贾秉鑫, 张亚南, 关久念, 曲 蛟\*, 路 莹\*

(东北师范大学环境学院, 吉林 长春 130000)

**摘要:** 使用盐酸对吸附剂活性炭纤维(activated carbon fiber, ACF)进行改性, 通过 SEM、BET 和 FTIR 对改性前后的 ACF 形貌及结构进行系统表征发现, 改性后 ACF 较改性前表面杂质减少且沟壑更加明显, 比表面积提高 22%, 微孔体积增加 5%, 含氧官能团(C-O 和 C=O)明显增多。以水中重金属离子(Zn(II)及 Cr(VI))和抗生素磺胺甲恶唑(Sulfamethoxazole, SMX)为目标污染物, 研究改性后 ACF 对目标污染物的吸附(静吸附和电吸附)性能, 考察了浓度、pH、外加电压对吸附的影响。结果表明, ACF 用量为 5 g, 电压为 1.2 V, Zn(II)、Cr(VI)及 SMX 浓度均为 10 mg·L<sup>-1</sup>, Zn(II)溶液 pH 为 5 时, ACF 吸附水中 Zn(II)的最大吸附量为 9.25 mg·g<sup>-1</sup>, 是静吸附条件的 2.15 倍; Cr(VI)溶液 pH 为 4 时, ACF 吸附 Cr(VI)的最大吸附量为 8.86 mg·g<sup>-1</sup>, 是静吸附条件的 1.96 倍; SMX 溶液 pH 为 6 时, ACF 吸附 SMX 的最大吸附量为 8.32 mg·g<sup>-1</sup>, 是静吸附条件的 1.84 倍。ACF 吸附 Zn(II)、Cr(VI)及 SMX 的动力学曲线均符合准二级动力学模型, 吸附过程为化学吸附。Freundlich 等温模型能更好地描述 ACF 对 Zn(II)、Cr(VI)及 SMX 的吸附特性, 其吸附形式为多分子层吸附。ACF 通过电极反接方式进行循环再生, 脱附速率快且脱附效果明显, 经 4 次循环再生后, ACF 对 Zn(II)、Cr(VI)及 SMX 的去除率均在 90%以上。

**关键词:** 活性炭纤维; 电吸附; Zn(II); Cr(VI); SMX; 循环利用

**中图分类号:** O646; X522

**文献标识码:** A

电镀废水是一类较难处理的工业废水, 其污染物质较复杂, 但总的来说, 其最主要的污染物质为重金属离子, 主要有铬(Cr)、锌(Zn)、汞、镉、镍、铅、铜等<sup>[1]</sup>。其中, 重金属 Cr 在水溶液中的主要形态有三价铬 Cr(III)和六价铬 Cr(VI)。Cr(VI)是明确的有毒重金属, 其毒性是 Cr(III)的 100 倍, 能够在人、鱼和植物体内蓄积, 使生物血液中的蛋白质沉淀, 短期可引起贫血、肾炎等疾病, 长期接触则可诱发肺癌、支气管癌甚至致人死亡<sup>[2]</sup>。Zn 作为人体不可缺少的微量元素, 对维持机体正常生长发育、新陈代谢发挥着重要作用<sup>[3]</sup>, 但若在人体内含量过高将会引发急性肠胃炎、皮肤刺激和贫血等症状。此外, Zn 还会抑制水体的自净作用, 对鱼类和其他水生生物影响较大<sup>[4]</sup>。

磺胺甲恶唑(Sulfamethoxazole, SMX)是一种用于预防和治疗细菌感染性疾病的化学治疗药物, 被广泛应用在医药、畜牧和水产养殖<sup>[5]</sup>。磺胺类是

目前世界上使用量最大的抗生素种类之一, 大量研究证实, 服用 SMX 药物后, 45%~90%的药物在 1~2 天内以母体或代谢产物形式随尿液粪便直接排出而进入自然环境中, 但由于其在环境中不易分解, 因此通过各种途径(地表水、地下水或下渗水)进入水环境, 给水生生物、动植物以及人类带来危害, 甚至会导致耐药菌以及抗性基因的出现<sup>[6]</sup>, 水中抗生素的去除成为了一个亟待解决的重要课题。

去除水中重金属常用的方法有吸附法、膜分离法、化学沉淀法以及生物法<sup>[7]</sup>, 而对于 SMX 来讲, 常用的技术有吸附、生物降解及高级氧化技术<sup>[8]</sup>。在上述的所有处理方法中, 吸附无疑是一种高效地从废水中去除污染物的技术, 且具有操作简便, 经济环保, 无二次污染以及可再生利用等优势。电吸附是在吸附的基础上通过施加一个微小电压达到更好吸附效果的一种安全无污染的净化方法。由于其具有可吸附去除难降解污染物, 净化效果好,

处理成本较低等优势,近年来在水污染控制领域得到了广泛的应用<sup>[9]</sup>.目前,用于吸附技术的吸附剂主要有活性炭、活性炭纤维(ACF)、硅胶、氧化铝等.其中,ACF<sup>[10-11]</sup>是继粉状活性炭和颗粒状活性炭之后的第三代新型碳吸附材料,因其具有表面官能团较多、比表面积更大、吸附速率快,吸附容量大且脱附条件温和等优势,而作为一种应用前景广阔的新型吸附材料,在水处理领域得到了良好发展<sup>[12-14]</sup>.

本文拟利用改性后的 ACF 作为吸附剂,设计了一种简易上流式电吸附装置,研究其对水中 Zn(II)、Cr(VI)和 SMX 的电吸附特性、影响因素及循环稳定性,提高了系统循环利用率,为 ACF 吸附重金属和抗生素的工业化应用提供借鉴及参考.

## 1 实验

### 1.1 药品及仪器

主要试剂:ZnCl<sub>2</sub>(分析纯)、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(分析纯)、SMX(纯度 98%)、HCl(分析纯)、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(分析纯)、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(分析纯)、HNO<sub>3</sub>(分析纯). ACF 购自江苏南通双安活性炭纤维过滤材料有限公司.

主要仪器:岛津紫外可见分光光度计(UV-265型,日本岛津公司)、直流电源(PS-305DM,香港龙威仪器有限公司)、蠕动泵(BT-600EA,重庆杰恒蠕动泵有限公司)、pH计(PHS-3E型,上海雷磁仪器有限公司)、恒温水浴振荡器(ZW-A型,杭州汇尔仪器设备有限公司)、扫描电子显微镜(SEM, XL-30 ESEM FEG, 美国)、比表面积及孔径分析仪(BET, Quadrasorb S14, 美国)、傅里叶红外光谱仪

(FTIR, Nicolet Antaris II, 美国).

### 1.2 实验方法

#### 1) 活性炭纤维的改性及表征

将 ACF 在去离子水中震荡 1 h 洗去表面杂质,然后在 2 mol·L<sup>-1</sup> 盐酸溶液中常温震荡 1 h 以除去 ACF 表面吸附的有机物质后,放入去离子水中洗涤至中性,最后置于恒温烘干箱内在 105 °C 条件下干燥 12 h,置于干燥器内备用.

采用 SEM 对改性前后的 ACF 表面形貌进行分析,BET 分析改性前后 ACF 比表面积及孔径分布,FTIR 用于分析改性前后 ACF 表面官能团变化.

#### 2) 静吸附实验

称取 0.2 g ACF 置于 100 mL 烧杯中,向其中加入配制水样 50 mL,在振荡器上以 120 r·min<sup>-1</sup> 的速率振荡一定时间,分离上清液并测定其中污染物的浓度.

#### 3) 电吸附实验

配制水样自烧杯以 200 mL·h<sup>-1</sup> 流速经蠕动泵自下而上流过上流式电吸附装置(如图 1 所示),并在装置上端出水口取得水样,测定其中污染物浓度.装置内部为 ACF 包裹的管状结构,作为工作电极,装置外壳为不锈钢外壳,作为电吸附的对电极.吸附柱直径为 7 cm、高度为 10 cm、极板间距为 5 mm,系统有效容积为 400 mL.当处理 Zn(II)时,工作电极(ACF)与直流电源负极相接;当处理 Cr(VI)时,因 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 主要以 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>、HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 Cr<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>2-</sup> 等

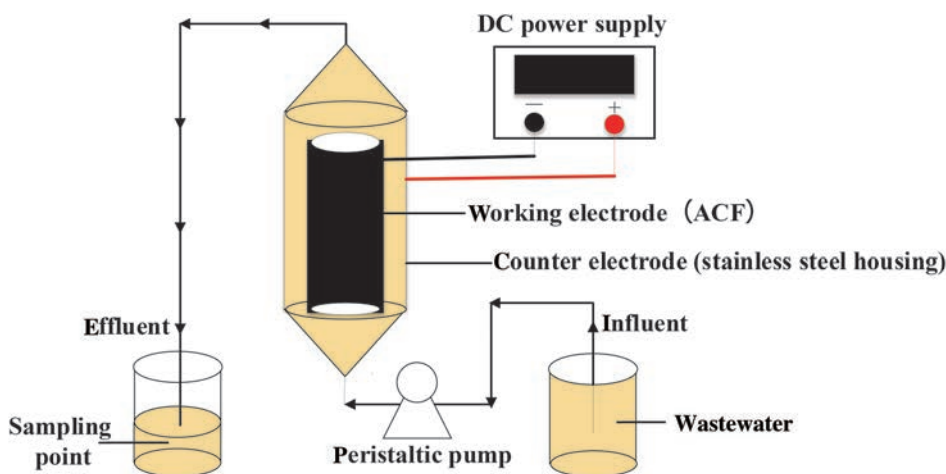


图 1 电吸附实验装置图

Fig. 1 Schematic illustration of electro-sorption experimental device

形式存在,故工作电极(ACF)应接正极;当处理SMX时,因SMX有两个 $pK_a$ (1.8和5.6),且当pH小于1.8,氨基基团逐渐解离,以阳离子占主导;pH大于5.6时,酰胺基基团逐渐解离,以阴离子为主<sup>[5]</sup>,故当溶液pH小于1.8时,工作电极(ACF)与直流电源负极相接;当溶液pH大于5.6时,工作电极(ACF)与直流电源正极相接。

#### 4) 吸附动力学实验

分别在外加电压1.2 V、0.6 V和0 V(静吸附)条件下,ACF质量为5 g,面积为20 cm × 15 cm, pH=6.0~7.0,分别配制初始浓度为10 mg·L<sup>-1</sup> ZnCl<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和SMX溶液使用上流式电吸附装置进行吸附实验,定时取样,对实验数据分别进行准一级和准二级动力学模型拟合。

#### 5) 吸附热力学实验

分别在外加电压1.2 V、0.6 V和0 V(静吸附)条件下,ACF质量为5 g,面积为20 cm × 15 cm, pH=6.0~7.0,分别配制初始浓度为10 mg·L<sup>-1</sup> ZnCl<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和SMX溶液使用上流式电吸附装置进行

吸附实验,定时取样,对实验数据分别进行Langmuir和Freundlich等温吸附模型拟合。

#### 6) 分析方法

Zn(II)采用原子分光光度法测定,其最大吸收波长为213.8 nm<sup>[16]</sup>。Cr(VI)的测定采用二苯碳酰二肼分光光度法,其最大吸收波长为540 nm<sup>[17-18]</sup>。SMX采用紫外分光光度法测定,其最大吸收波长为258 nm<sup>[19]</sup>。

#### 7) 吸附量的计算

$$q = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

其中, $q$ 为吸附量,mg·g<sup>-1</sup>;  $C_0$ 为污染物的初始浓度,mg·L<sup>-1</sup>;  $C_e$ 为吸附完成时污染物溶液的浓度,mg·L<sup>-1</sup>;  $V$ 为溶液的体积,L;  $m$ 为活性炭纤维的质量,mg。

#### 8) 再生率的计算

$$R = Q_{re}/Q_0 \times 100\% \quad (2)$$

其中, $R$ 是ACF的再生率;  $Q_{re}$ 为ACF再生后吸附目标污染物的平衡吸附量,mg·g<sup>-1</sup>;  $Q_0$ 为原ACF吸附目标污染物的平衡吸附量,mg·g<sup>-1</sup>。

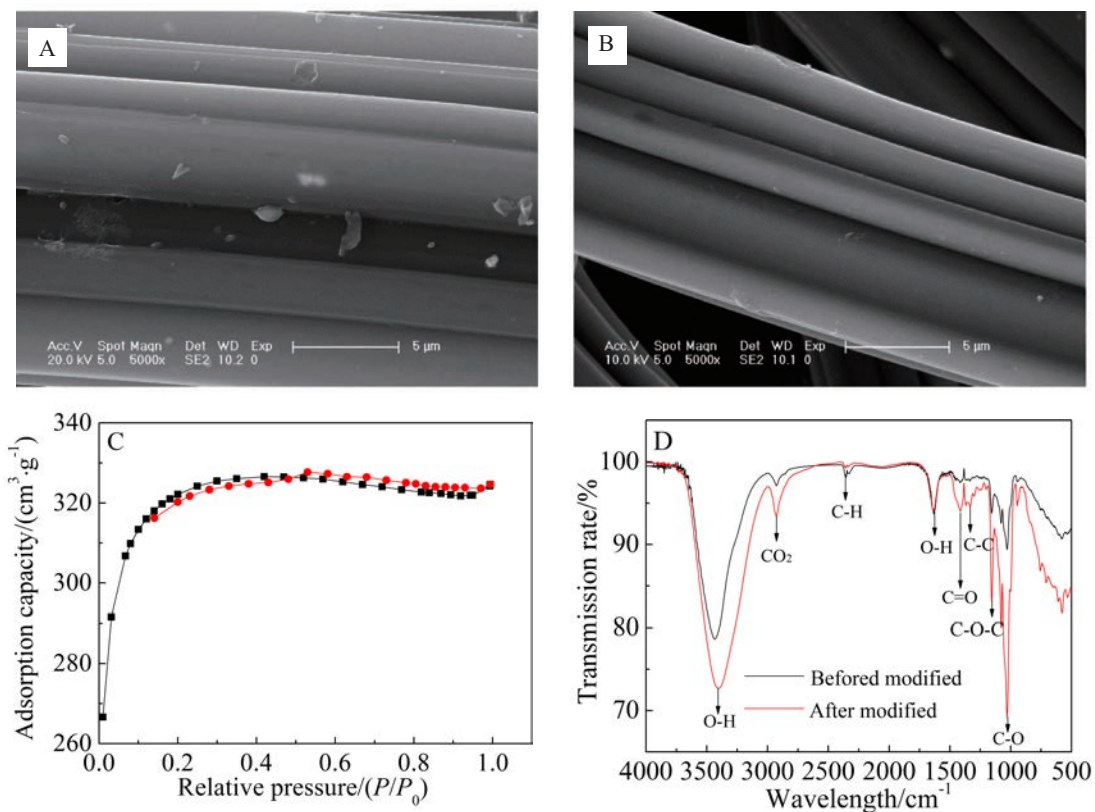


图2 ACF的表征结果:(A) SEM照片(改性前);(B) SEM照片(改性后);(C)N<sub>2</sub>吸附脱附等温线;(D)傅立叶红外图

Fig. 2 Characterizations of ACF: SEM images before (A) and after (B) modifications, (C) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms, and (D) FTIR spectra

表 1 ACF 比表面积及孔径分布

Tab. 1 ACF specific surface area and pore size distribution

ACF	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Daverage/ nm	Vmicro/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Before modified	846.98	2.01	0.69
After modified	1084.49	2.05	0.73

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性 ACF 的表征分析

图 2A-B 所示为改性前后 ACF 的 SEM 照片, 图中表明改性后的 ACF 表面无明显杂质, 纵向沟槽深且光滑, 断面完整且粗糙, 增大了比表面积, 提供更多吸附位点. 如图 2C 所示, 根据 IUPAC 吸附等温线分类<sup>[20]</sup>, ACF 的吸附等温线属于第 I 种类型, 在相对压力较低( $P/P_0 < 0.2$ )时, 曲线迅速上升, 吸附量快速增加, 当达到一定相对压力后吸附量逐渐趋于恒定, 说明该活性炭纤维中具有大量的微孔结构. 随着相对压力  $P/P_0$  的增加即相对压力  $P/P_0$  值在 0.4~1.0 范围内, 吸附与脱附等温线的互不重合形成出现滞留回环, 说明活性炭纤维中含有介孔<sup>[21]</sup>. ACF 的红外图谱如图 2D 所示, 通过对比改性前后 ACF 峰型, 得知改性后 ACF 在  $3450 \text{ cm}^{-1}$  处出现的 O-H 伸缩振动峰以及  $1050 \text{ cm}^{-1}$  处出现的 C-O 伸缩振动峰强度明显增强, 并在  $1410 \text{ cm}^{-1}$  和  $1230 \text{ cm}^{-1}$  处出现 C-C 吸收峰和 C=O 吸收峰, 这表明改性处理并没有破坏 ACF 碳骨架结构, 改性后的 ACF 含氧官能团增多<sup>[22-23]</sup>.

表 1 为 ACF 的比表面积及孔径分布, 从表中可以得知, 改性后 ACF 的比表面积明显提高, 比改性前提高了 22%. ACF 平均孔径为 2.05 nm, 且微孔体积占总孔体积的 70% 左右.

图 3 所示为改性前后的 ACF 静、电吸附 Zn(II)、Cr(VI) 及 SMX 的吸附量对比图. 从图中可看出, 改性后 ACF 对目标污染物的静吸附和电吸附吸附量明显高于改性前, 静吸附条件下, ACF 对 Zn(II)、Cr(VI) 及 SMX 的吸附量比改性前分别提高了 25.3%、23.7% 及 25.9%. 电吸附条件下, ACF 对 Zn(II)、Cr(VI) 及 SMX 的吸附量分别是改性前的 1.52 倍、1.47 倍、1.38 倍. 这是由于改性后 ACF 沟壑明显, 比表面积和微孔体积增大, 酸化改性处理使得 ACF 表面引入含氧酸性官能团(C-O 和 C=O), 增强 ACF 的亲水性, 从而使得吸附能力增强<sup>[24]</sup>.

### 2.2 ACF 静吸附和电吸附 Zn(II)、Cr(VI) 及 SMX 的影响因素

#### 1) 浓度

由图 4 可知, ACF 对 Zn(II) (阳离子)、Cr(VI) ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  在水中主要以  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{HCrO}_4^-$  和  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$  等形式存在, 故 Cr(VI) (存在形式为阴离子<sup>[25]</sup>)、SMX (分子) 的静吸附和电吸附的吸附量都是随着浓度的升高而逐渐增加. 这是由于随着浓度的增大, 溶液中游离态的 Zn(II)、Cr(VI) 及 SMX 含量逐渐增多, 增加了与 ACF 的接触几率和接触面积, 从而吸附量不断增大. 从图中还可以发现, 电吸附的吸附能力明显优于静吸附, 当 Zn(II) 浓度为  $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 电吸附的平衡吸附量 ( $99.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 是静吸附

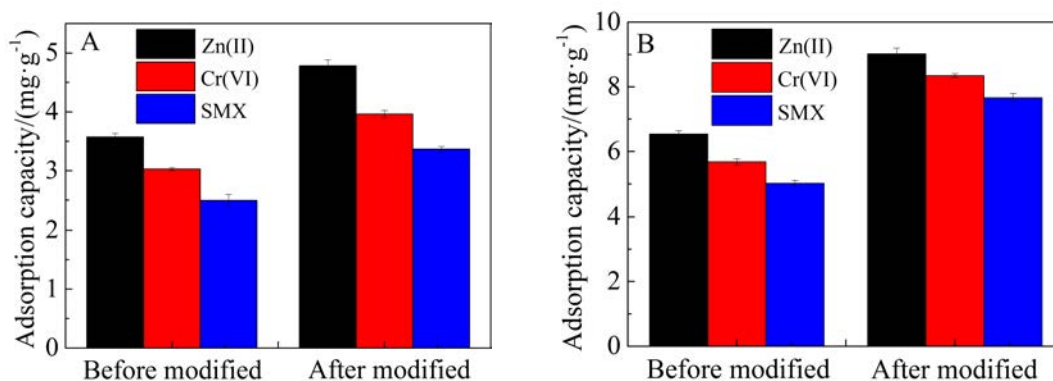


图 3 改性前后的 ACF 静电吸附. (A) 改性前后的 ACF 静吸附 Zn(II)、Cr(VI) 及 SMX. (B) 改性前后的 ACF 电吸附 Zn(II)、Cr(VI) 及 SMX. 静吸附:  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5.5 \sim 6.0$ , 6 h; 电吸附:  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5.5 \sim 6.0$ , 6 h, 1.2 V.

Fig. 3 ACF electrostatic adsorptions before and after modification. (A) ACF static adsorptions of Zn(II), Cr(VI) and SMX before and after modification. (B) ACF electroadsorptions of Zn(II), Cr(VI) and SMX before and after modification. Static adsorption:  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5.5 \sim 6.0$ , 6 h; Electroadsorption:  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5.5 \sim 6.0$ , 6 h, 1.2 V.

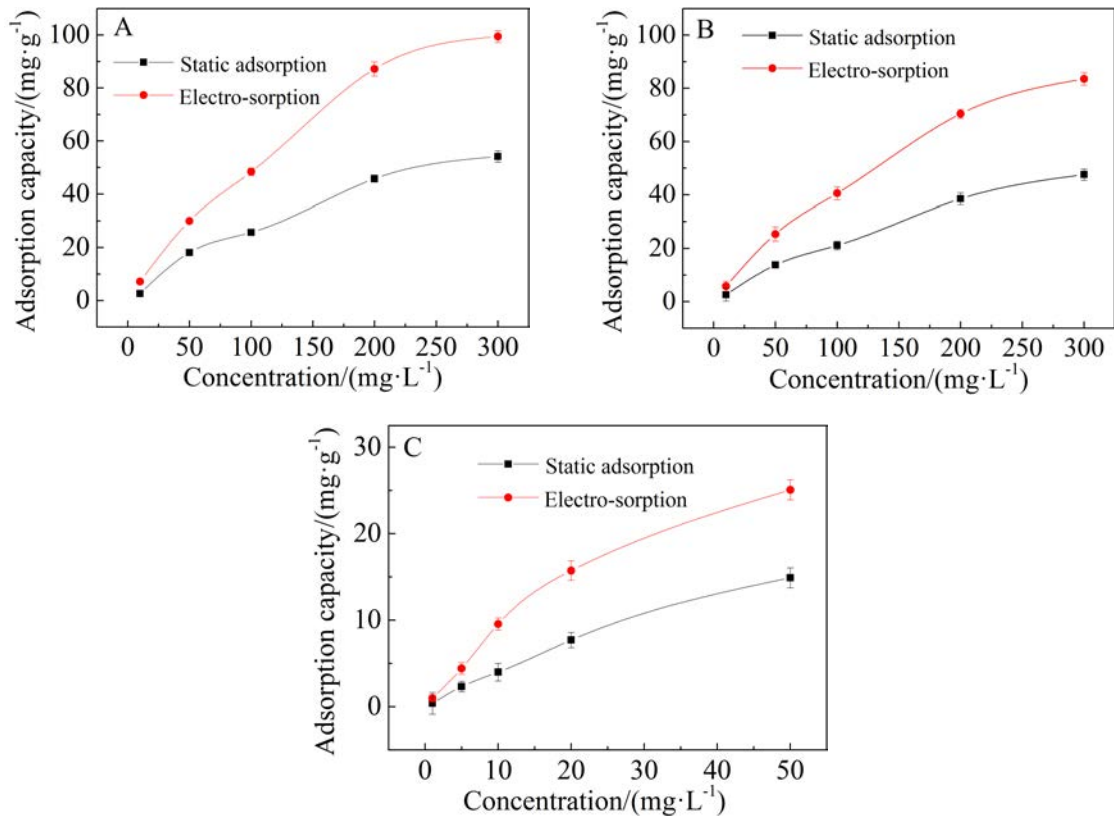


图 4 浓度对 ACF 静吸附和电吸附 Zn(II)(A)、Cr(VI)(B)及 SMX(C)的影响. 静吸附: pH = 5.5 ~ 6.0, 6 h; 电吸附: pH = 5.5 ~ 6.0, 6 h, 1.2 V

Fig. 4 Effects of concentration on the static adsorptions and electrosorptions of Zn(II), Cr(VI) and SMX by ACF. Static adsorption: pH = 5.5 ~ 6.0, 6 h; Electro-sorption: pH = 5.5 ~ 6.0, 6 h, 1.2 V

(54.14 mg·g<sup>-1</sup>) 的 1.84 倍; 对于 Cr(VI), 当浓度为 300 mg·L<sup>-1</sup> 时, 电吸附的平衡吸附量 (83.56 mg·g<sup>-1</sup>) 是静吸附 (47.57 mg·g<sup>-1</sup>) 的 1.75 倍; 当 SMX 浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup> 时, 电吸附的平衡吸附量 (25.06 mg·g<sup>-1</sup>) 是静吸附 (14.9 mg·g<sup>-1</sup>) 的 1.68 倍. 这主要是外加电压为吸附提供动力, 电极/溶液界面形成双电层, 溶液中的 Zn(II)、Cr(VI) 及 SMX 在静电力作用下被带电的 ACF 快速吸附<sup>[26]</sup>. 对比 ACF 对三种状态下污染物 (阳离子、阴离子及分子) 的去除效果, 发现 ACF 对 Zn(II) (阳离子) 的吸附效果最好. 当 pH = 5.5 ~ 6.0 时, ACF 的 zeta 电位为 -91.09 mV, 表面带有较多的负电荷<sup>[27]</sup>, 溶液中游离态的 Zn(II) 经静电牵引力和电场力作用被带负电的 ACF 吸附并储存在双电层中, 从而使得 Zn(II) 的吸附量随浓度增加逐渐升高. 而此时 Cr(VI) 在溶液中以 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 形式存在, ACF 则主要以 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 形式吸附 Cr(VI), Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 与 ACF 由于静电排斥作用, 不利于吸附进行, 故静吸附吸附量较之同等浓度下的 Zn(II) 的吸

附量小. 当 ACF 表面施加正电压时, 吸附量在静电引力作用下显著提高, 这说明外加电压可促进 ACF 对 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 的静电吸引, 实现吸附量和去除率的提高<sup>[28]</sup>. SMX 在 pH = 5.5 ~ 6.0 的条件下, 多以阴离子形式存在于溶液中, 且 SMX 的 lgK<sub>ow</sub> = 0.89, 相对于金属离子 Zn(II) 和 Cr(VI) 具有较强的疏水性, 外加电压可显著提高 ACF 对 SMX 的吸附量, 这是 ACF 与 SMX 之间电场力和疏水性协同作用引起的<sup>[29]</sup>.

## 2) pH

由图 5 可知, pH 对 ACF 吸附 Zn(II)、Cr(VI) 及 SMX 的影响显著, Zn(II)、Cr(VI) 和 SMX 的电吸附效果均明显优于静吸附.

ACF 对 Zn(II) 的吸附量以及 Zn(II) 的去除率均表现为: pH 小于 5 时, 吸附量随 pH 的增大而增大; 在 pH 大于 5 时, 吸附量随 pH 的增大而减小, 且在 pH = 5 时, 获得最大吸附量及最大去除率. 当 pH 小于 5 时, 溶液中 Zn 的状态为离子态 Zn(II),

更易被 ACF 吸附, 吸附量和去除率随 pH 的增大而增大. 由于 Zn(II) 开始沉淀的 pH 值和完全沉淀的 pH 值分别为 6.3 和 8.04<sup>[30]</sup>, 当溶液 pH 大于 5 时, 溶液中 OH<sup>-</sup> 增多, 更多游离态的 Zn(II) 开始沉淀生成 Zn(OH)<sub>2</sub>, ACF 能吸附的 Zn(II) 明显减少, 从而导致吸附量下降. 值得注意的是 Zn(OH)<sub>2</sub> 的产生, 使得溶液中游离态 Zn(II) 迅速减少, 故虽 Zn(II) 的吸附量在 pH 大于 6 时明显降低, 但 Zn(II) 的去除率仍达 94% 左右, 这是 ACF 吸附和 Zn(OH)<sub>2</sub> 沉淀双重作用的影响<sup>[31]</sup>. 当 pH = 5 时, 电吸附吸附量 (8.95 mg · g<sup>-1</sup>) 比静吸附 (4.56 mg · g<sup>-1</sup>) 提高了 50%, 电吸附 Zn(II) 的去除率是静吸附 Zn(II) 的 2.13 倍, 表明 ACF 电吸附 Zn(II) 效率更高, 因过高 pH 导致金属沉淀生成, 故处理 Zn(II) 废水的 pH 应尽量控制在 5 ~ 6.

水中 Cr(VI) 随着 pH 的增大, Cr(VI) 的吸附曲线呈现峰型, ACF 对 Cr(VI) 的最佳吸附条件是溶液呈酸性且酸性越强, 吸附越容易进行, Cr(VI) 的

吸附量越高. 电吸附 Cr(VI) 在 pH 为 4 时, 达到最大吸附量 7.63 mg · g<sup>-1</sup>, 而静吸附的最大吸附量为 3.97 mg · g<sup>-1</sup>, 电吸附比静吸附提高了 47.9%, 且电吸附去除率达 96% 是静吸附的 2.28 倍. 这主要是因为 ACF 主要与 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 通过 ACF 表面含氧官能团 (-C=O 和 -COOH) 生成氢键的形式吸附 Cr(VI)<sup>[32]</sup>, 当溶液 pH 小于 3 时, 溶液中较多 H<sup>+</sup> 使得 Cr(VI) 的还原作用明显增强, Cr(VI) 被还原为 Cr(III), 难以形成氢键, 故吸附作用弱, Cr(VI) 去除率低. 在本实验中, 当 pH = 4 时, 实现 Cr(VI) 的最大吸附与去除, 这是由于此时 Cr(VI) 主要以 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 形式存在, 首先 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 被 ACF 吸附在其表面, 随后 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 发生解离平衡生成 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 和 H<sub>2</sub>O, HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 与 ACF 表面的含氧官能团 (-C=O 和 -OH)

发生化学反应形成氢键, 从而实现 Cr(VI) 的高效去除<sup>[33]</sup>. 但当 pH 大于 4 时, 溶液中 H<sup>+</sup> 浓度降低, 且 Cr(VI) 主要以 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 形式存在, ACF 对 Cr(VI) 的还原能力逐渐降低导致吸附量下降, 故处理

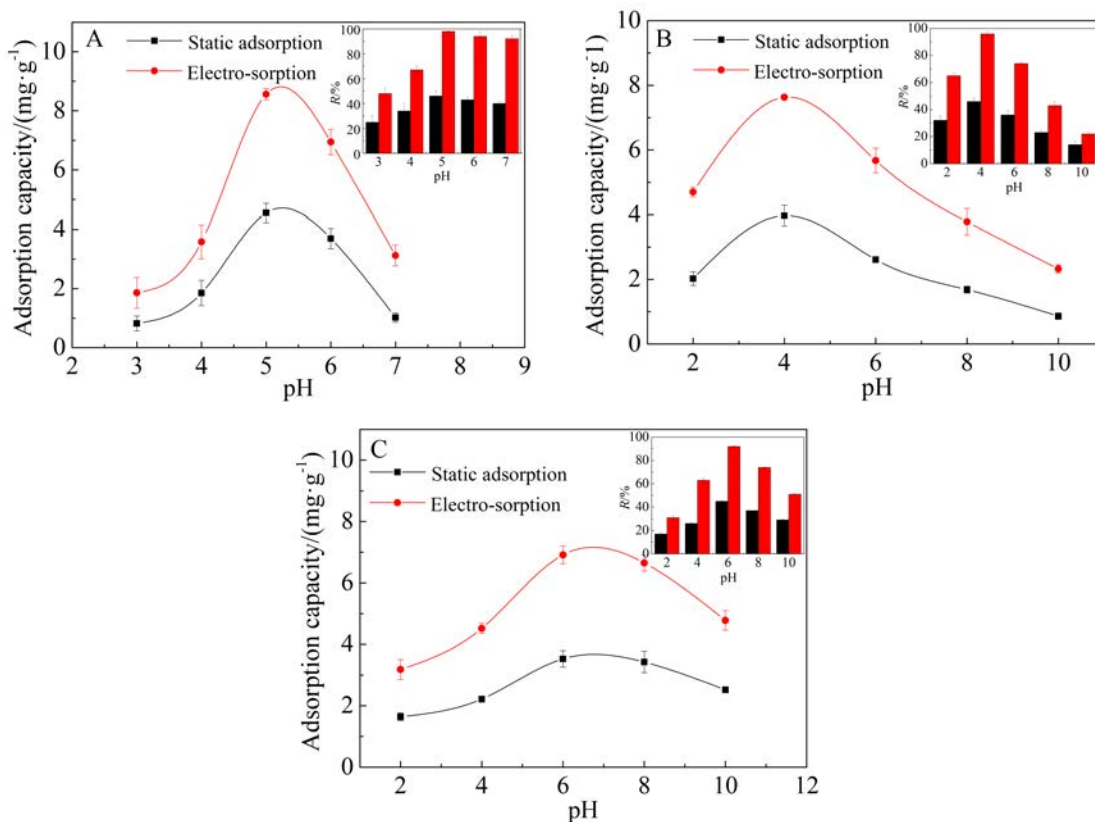


图 5 pH 对 ACF 静吸附和电吸附 Zn(II)(A)、Cr(VI)(B) 及 SMX(C) 的影响. 静吸附: 10 mg · L<sup>-1</sup>, 6 h; 电吸附: 10 mg · L<sup>-1</sup>, 1.2 V, 6 h

Fig. 5 Effects of pH on the static adsorptions and electro-sorptions of Zn(II), Cr(VI) and SMX by ACF. Static adsorption: 10 mg · L<sup>-1</sup>, 6 h; Electro-sorption: 10 mg · L<sup>-1</sup>, 1.2 V, 6 h

Cr(VI)废水的 pH 应控制在 3~4 之间。

SMX 在酸性条件下,随着 pH 值的增大,吸附量不断增大,而在碱性条件下,吸附量随 pH 值的增大而减小。当 pH=6 时,达到最大吸附量,而此时电吸附吸附量为  $6.91 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,静吸附最大吸附量为  $3.52 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,电吸附比静吸附提高了 49%,电吸附去除率比静吸附提高 56.5%。这主要是因为 SMX 结构中包含一个碱性氨基和一个酸性酰胺基,它一般有两个与之对应的 pKa(1.8 和 5.6)值,当 pH 小于 1.8,氨基基团逐渐解离,以阳离子占主导。在 pH 大于 5.6 时,酰胺基基团逐渐解离,以阴离子为主,当 pH 介于 1.8 与 5.6 之间时,SMX 在液相中以分子形态存在<sup>[34]</sup>。当溶液 pH 大于 2 时,SMX 在溶液中以分子的形式存在,吸附量随 pH 升高而增大,这可能是由于 SMX 疏水作用以及 SMX 的  $\text{NH}_2$ - 和  $-\text{NH}-$  官能团与 ACF 表面的含氧官能团作用生成氢键的共同影响。当 pH 大于 6 时,SMX 以阴离子形式存在,而此时 ACF 本身带有大量负电

荷,故 ACF 与 SMX 形成强静电排斥,从而造成吸附量的降低。当外加电场时,虽 SMX 在电场力作用下较多地被 ACF 吸附,但由于静电排斥力的存在,ACF 对 SMX 吸附量的提高随 pH 的增大逐渐降低,总之,在碱性环境中,ACF 对 SMX 的吸附量和去除受到静电斥力作用而明显降低,故对于 SMX 废水的去除,pH 应控制在 6 左右<sup>[35-37]</sup>。

### 3) 电压

从图 6 可知外加直流电后的 Zn(II)、Cr(VI)及 SMX 的吸附量明显优于静吸附,且电压越大,ACF 对 Zn(II)、Cr(VI)及 SMX 的吸附能力越强,吸附量越大。这主要是因为电压增大,ACF 与污染物之间的静电引力逐渐增大,吸附速率得到快速提高,单位吸附剂的吸附能力增强。在本实验中,重金属 Zn(II)、Cr(VI)和抗生素 SMX 均在外加电压为 1.2 V 时取得最好的吸附效果,其中重金属 Zn(II)的吸附效果最好,去除率更高。电压为 1.2 V 时,Zn(II)的最大吸附量为  $9.21 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,比 0.6 V 时提高了

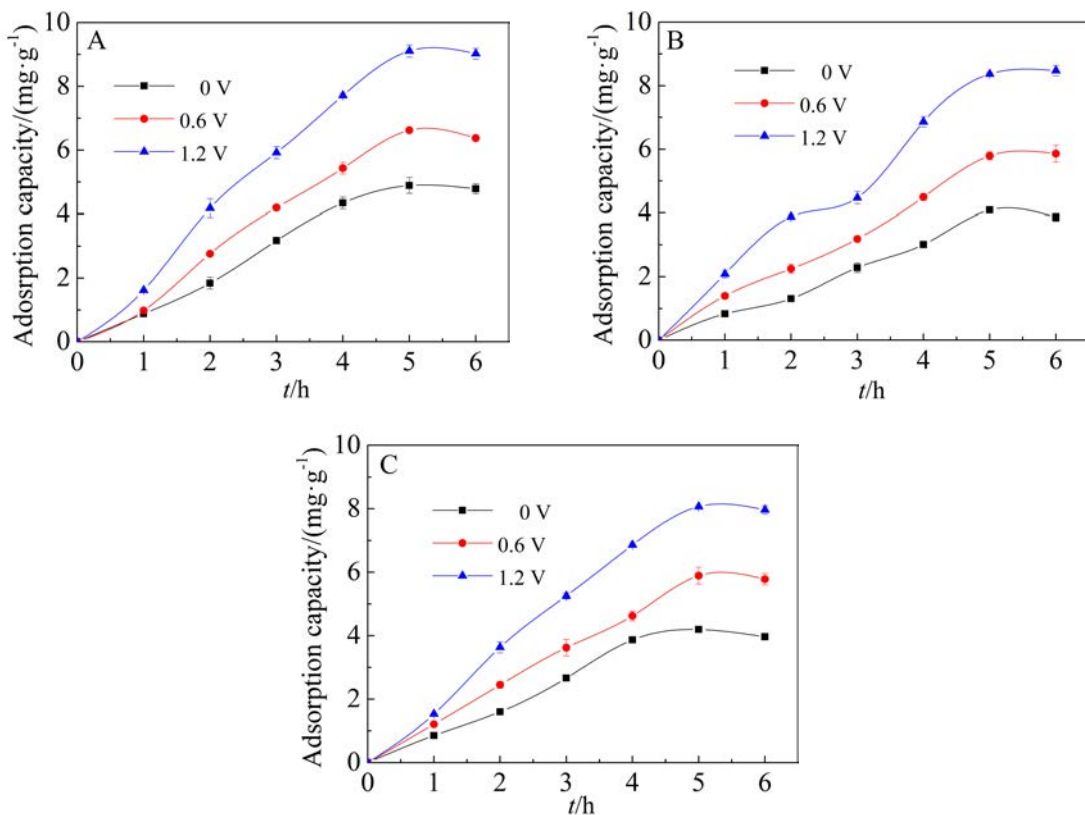


图 6 电压对 ACF 静吸附和电吸附 Zn(II)(A)、Cr(VI)(B)及 SMX(C)的影响。静吸附:  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 5.5~6.0, 6 h; 电吸附:  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 5.5~6.0, 6 h

Fig. 6 Effects of voltage on the static adsorptions and electrosorptions of Zn(II), Cr(VI) and SMX by ACF. Static adsorption:  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 5.5~6.0, 6 h; Electrosorption:  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 5.5~6.0, 6 h.



25.8%, 比静吸附提高了 44.6%。这是由于 Zn(II) 在水溶液中以阳离子形式存在, 而 ACF 本身表面带有较多负电荷, 当其表面外加负电时, 带正电的 Zn(II) 受到电场力牵引向带负电的 ACF 表面移动, Zn(II) 在静电引力作用下能够更快更多地吸附在 ACF 上<sup>[38]</sup>。然而, Cr(VI) 和 SMX 在水溶液中以阴离子形式存在, 当 ACF 表面外加正电压时, 带负电的 Cr(VI) 和 SMX 被迫朝带有相反电荷的电极方向移动, Cr(VI) 和 SMX 通过静电作用吸附在 ACF 表面达到水质净化的目的<sup>[39]</sup>。但 ACF 对 SMX 的吸附效果和其对 Cr(VI) 的吸附效果差距并不大, 这应该是因为 SMX 具有较强的疏水性, 而疏水性是影响吸附过程的重要因素, 疏水性越强, 越有利于吸附的进行<sup>[40]</sup>, 故 ACF 对 SMX 的吸附效果较好。

### 2.3 吸附动力学

碳纳米材料的电吸附动力学曲线一般采用准一级动力学模型和准二级动力学模型来拟合<sup>[41]</sup>, 由图 7 和表 2 得知, 准二级动力学模型能够更好地拟合电吸附条件下 ACF 吸附污染物 Zn(II)、Cr(VI) 及 SMX 的吸附动力学, 相较于准一级动力学模型, 具有更高的归一化系数  $R^2$ , 且  $q_e$  计算和  $q_e$  实验数据十分接近。结果表明 Zn(II)、Cr(VI) 及 SMX 在 ACF 上的吸附是化学吸附过程, 吸附容量与吸附剂表面的活性位点数量有关, 吸附剂表面活性位点越

多, 吸附速率越快, 吸附量越大。重金属离子 Zn(II) 和 Cr(VI) 在 ACF 上的吸附, 不仅仅是在 ACF 表面的液膜扩散过程和微孔内的扩散过程, 更是与 ACF 表面官能团发生电子共享与得失的化学吸附过程, 且其过程是主要控制速率步骤<sup>[42-43]</sup>。抗生素 SMX 在 ACF 上的吸附是通过与 ACF 表面羰基 (-C=O) 和酯基 (-COOH) 生成氢键来实现的<sup>[44]</sup>。

### 2.4 吸附热力学

从图 8 和表 3 得知对于 Zn(II)、Cr(VI) 及 SMX 在 ACF 上的吸附, Freundlich 吸附等温线方程拟合的相关系数  $R^2$  值均高于 Langmuir 等温线模型, 这表明 Freundlich 吸附等温线能够更好地描述 ACF 对 Zn(II)、Cr(VI) 和 SMX 的吸附特性, Zn(II)、Cr(VI) 及 SMX 在 ACF 上的吸附为多分子层吸附, 且 Zn(II)、Cr(VI) 和 SMX 的 Freundlich 常数  $K_F$  值随电压的增大而增大。外加电压 1.2 V 时, Zn(II)、Cr(VI) 和 SMX 的  $K_F$  值分别是  $6.89 \text{ mg}^{0.275} \cdot \text{L}^{0.725} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $6.04 \text{ mg}^{0.348} \cdot \text{L}^{0.652} \cdot \text{g}^{-1}$  及  $5.86 \text{ mg}^{0.487} \cdot \text{L}^{0.513} \cdot \text{g}^{-1}$ , 分别是静吸附条件的 2.51 倍、2.06 倍和 1.93 倍, 外加电压显著提高了 ACF 对目标污染物的吸附容量, 且吸附量和吸附剂的表面特性(比表面积, 多孔结构等)有关, 吸附量随比表面积和孔容的增大而增大<sup>[45]</sup>。Liu<sup>[46]</sup>等利用改性 ACF 吸附 SMX 和 SA-Na, 当电压 1 V 时, SMX 的  $K_F$  值是开路条件下的 1.9 倍,

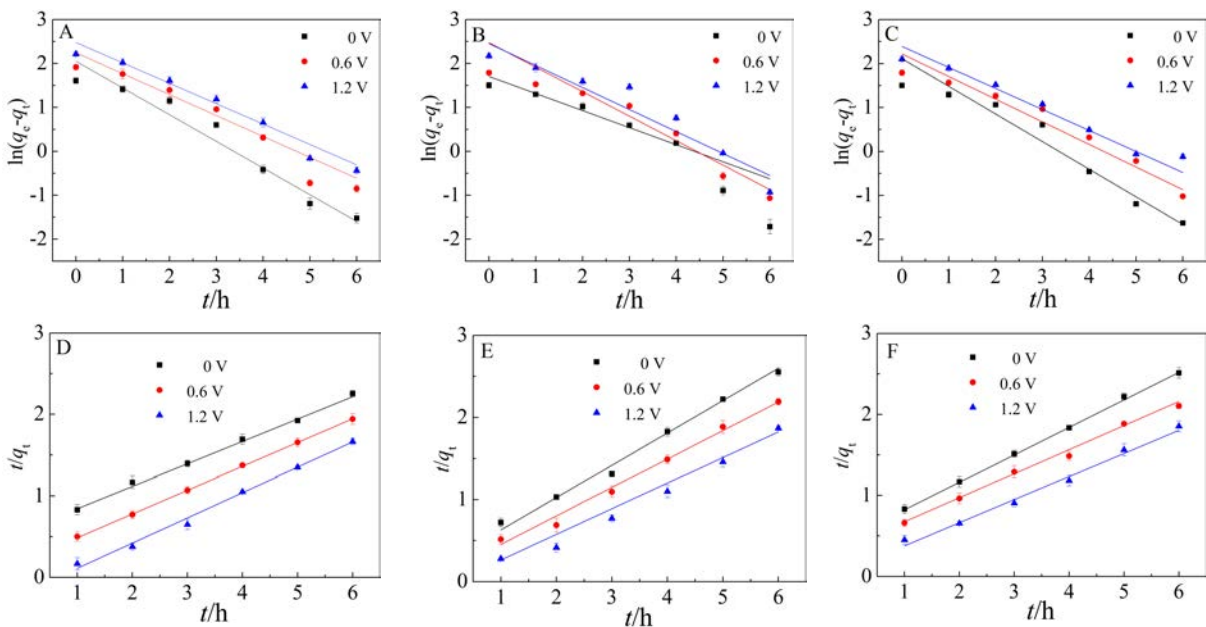


图 7 不同电压条件下, ACF 吸附 Zn(II)(A, D)、Cr(VI)(B, E) 和 SMX(C, F) 的准一级和准二级动力学模型拟合

Fig. 7 Fittings of quasi-first-order and quasi-secondary kinetic models for the adsorptions of Zn(II)(A, D), Cr(VI) (B, E) and SMX (C, F) by ACF under different voltage conditions

表 2 ACF 吸附 Zn(II)、Cr(VI)及 SMX 动力学拟合参数  
Tab. 2 Kinetic fitting parameters for the adsorptions of Zn(II), Cr(VI) and SMX by ACF

Contaminant	Voltage/V	$q_{e,exp}/$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	Quasi-first-order dynamic model			Quasi-secondary model		dynamics
			$q_{e,cal}/$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$K_1/$ ( $min^{-1}$ )	$R^2$	$q_{e,cal}/$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$K_2/$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	$R^2$
Zn(II)	0	5.02	12.73	0.7163	0.8745	5.13	0.0598	0.9878
	0.6	6.84	16.08	0.8758	0.8482	7.04	0.0373	0.9837
	1.2	9.25	22.31	0.9852	0.8676	9.38	0.0331	0.9807
Cr(VI)	0	4.53	6.36	0.4690	0.8998	4.23	0.0523	0.9695
	0.6	6.03	10.27	0.6557	0.8667	5.89	0.0437	0.9874
	1.2	8.81	13.22	0.5829	0.8984	8.67	0.0323	0.9834
SMX	0	4.51	6.41	0.5586	0.9474	4.71	0.0535	0.9885
	0.6	6.03	13.69	0.8654	0.8416	5.94	0.0460	0.9792
	1.2	8.21	20.51	0.9154	0.8675	8.16	0.0324	0.9617

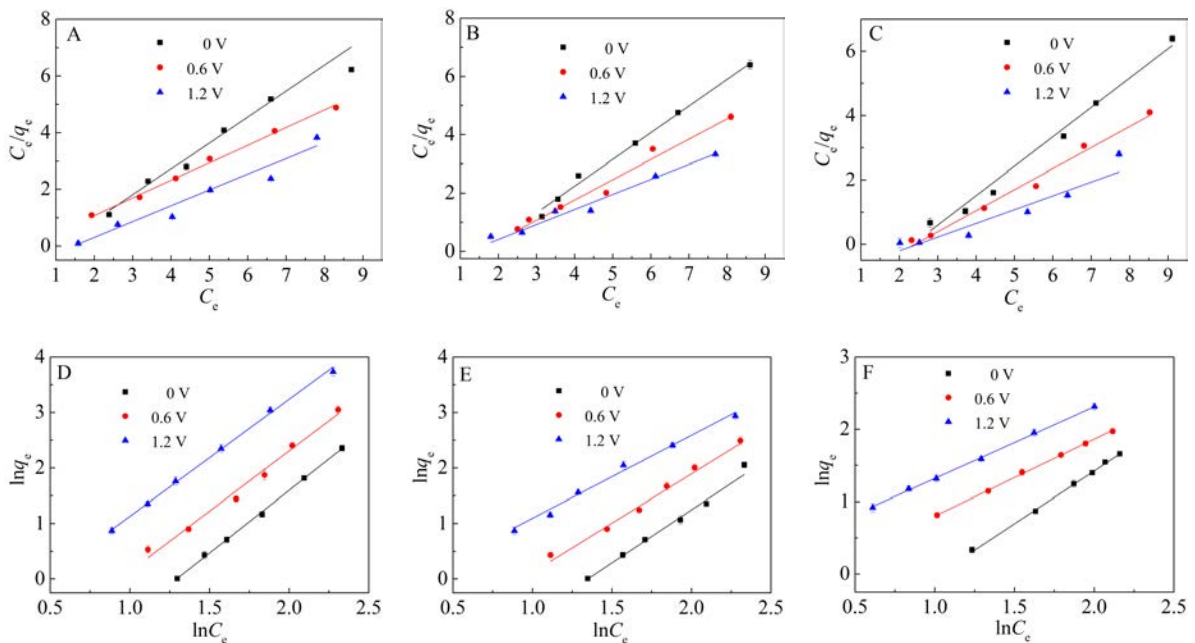


图 8 不同电压条件下,ACF 吸附 Zn(II)(A,D),Cr(VI)(B,E)和 SMX(C,F)的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型拟合  
Fig. 8 Fittings of Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models for the adsorptions of Zn(II)(A,D), Cr(VI) and SMX by ACF under different voltage conditions

这与本文实验结果相符,证明外加正电压显著提高了吸附容量。

### 2.5 ACF 的稳定性

#### 1) 一次再生

由图 9 可知,ACF 电吸附 Zn(II)、Cr(VI)、SMX 完成后,反接电压再生 3 h 时,Zn(II)、Cr(VI)和 SMX 的出水浓度分别为  $20.43 mg \cdot L^{-1}$ 、 $21.23 mg \cdot L^{-1}$  及

$22.31 mg \cdot L^{-1}$ , 平衡吸附量分别为  $8.267 mg \cdot g^{-1}$ 、 $7.692 mg \cdot g^{-1}$  和  $7.080 mg \cdot g^{-1}$ 。根据式(2)计算得,再生率分别为 91.5%、90.7%、88.9%,再生效果显著,说明通过反接再生的方式脱附速率快且脱附效果明显。电极反接后,原本带有相反电荷的极板整体呈电中性,吸附在 ACF 表面的 Zn(II)、Cr(VI)和 SMX 失去维持极板电势差的外加电压在反向水流

表 3 ACF 吸附 Zn(II)、Cr(VI) (B,E)及 SMX(C,F)的热力学拟合参数  
Tab. 3 Thermodynamic fitting parameters for the adsorptions of Zn(II), Cr(VI) and SMX by ACF

contaminant	voltage/V	Langmuir model			Freundlich model		
		$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$R_2$	$K_F/(mg^{(1-n)} \cdot L^n \cdot g^{-1})$	$n$	$R^2$
Zn(II)	0	7.62	0.125	0.9478	2.75	0.482	0.9623
	0.6	9.31	0.034	0.9537	4.88	0.514	0.9783
	1.2	10.65	0.021	0.9607	6.89	0.725	0.9721
Cr(VI)	0	6.73	0.025	0.9595	2.93	0.451	0.9671
	0.6	8.33	0.017	0.9774	4.64	0.574	0.9831
	1.2	9.74	0.008	0.9634	6.04	0.652	0.9745
SMX	0	5.81	0.011	0.9385	3.04	0.489	0.9861
	0.6	7.53	0.005	0.9692	4.22	0.502	0.9751
	1.2	8.63	0.001	0.9317	5.86	0.513	0.9634

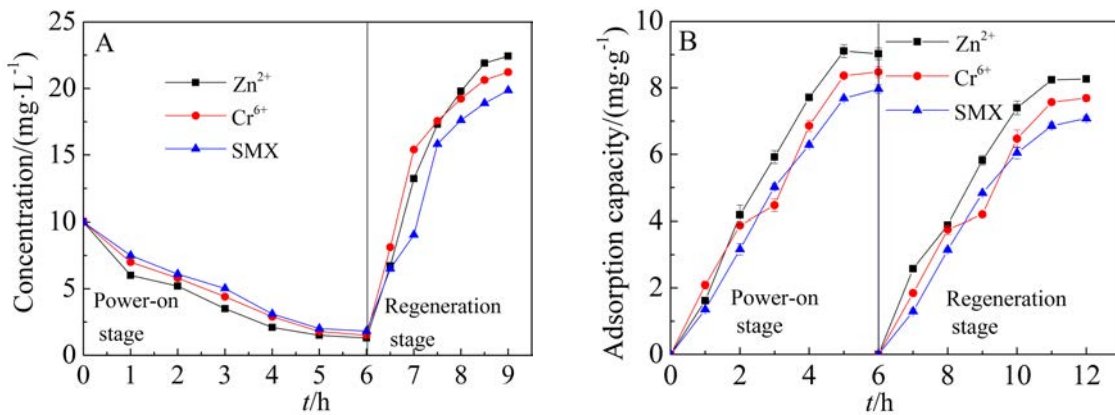


图 9 电极 ACF 反接再生浓度与吸附量的变化. (A) 一次再生污染物出水浓度;(B)一次再生 ACF 对污染物的吸附量. ACF 用量,  $5 \pm 0.5 \text{ g}$ ,  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4.0 \sim 6.0$ ,  $1.2 \text{ V}$ .

Fig. 9 Electrode ACF reverse connection regeneration concentration and adsorption amount change. (A) Pollutant effluent concentration of primary regeneration; (B) Pollutant adsorption capacity of primary regeneration ACF. ACF dosage,  $5 \pm 0.5 \text{ g}$ ,  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4.0 \sim 6.0$ ,  $1.2 \text{ V}$

冲刷下逐渐脱离 ACF 表面, 同时由于极板电荷也逐渐消失, Zn(II)、Cr(VI)及 SMX 脱附速率加快, 但由于带电的 Zn(II)、Cr(VI)及 SMX 可能会在极板表面诱发感应电荷, 在极板表面局部的电荷密度仍不为零, 导致被吸附的污染物很难完全脱附<sup>[47]</sup>. 在实际工业应用中, 考虑成本问题, 研究 ACF 的循环再生利用率具有重要意义.

### 2) 循环再生

从图 10 可知, 经过 4 次循环再生, ACF 对 Zn(II)、Cr(VI)、SMX 的吸附量随循环次数增加略有下降, 但去除率仍保持在 90%以上, 这表明 ACF

无论处理重金属还是抗生素, 循环再生处理后仍具有良好的吸附能力且能有效保证 ACF 的重复利用, 实现了能源的最大限度利用. 图中循环次数“0”表示初次使用, 循环次数“1”表示第一次循环使用, 以此类推.

## 3 结 论

1) 改性后的 ACF 在比表面积、微孔体积及含氧官能团数量上, 均优于未改性的 ACF. 改性后 ACF 对 Zn(II)、Cr(VI)及 SMX 的静、电吸附饱和吸附量明显高于未改性 ACF.

2) 低浓度、低 pH、高外加电压, 均有利于 ACF

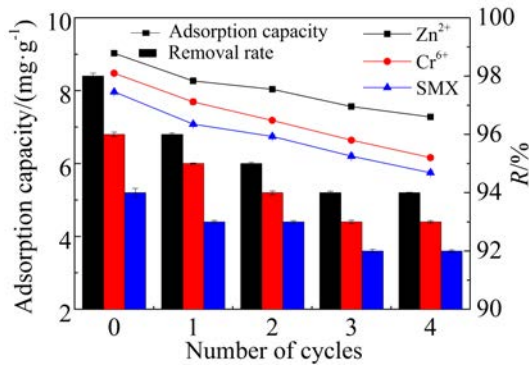


图 10 循环再生对 ACF 吸附 Zn(II)、Cr(VI) 及 SMX 的吸附量和去除率的影响. ACF 用量,  $5 \pm 0.5$  g,  $10$  mg·L<sup>-1</sup>, pH = 4.0 ~ 6.0, 1.2 V, 200 mL·h<sup>-1</sup>

Fig. 10 Effects of recycling on the adsorptions and removal rates of Zn(II), Cr(VI) and SMX by ACF. ACF dosage,  $5 \pm 0.5$  g,  $10$  mg·L<sup>-1</sup>, pH = 4.0 ~ 6.0, 1.2 V, 200 mL·h<sup>-1</sup>

对 Zn(II)、Cr(VI)、SMX 的吸附,并且具有良好的吸附效率和去除率.当浓度均为  $10$  mg·L<sup>-1</sup>,电压为  $1.2$  V,最适 pH 在  $4 \sim 6$  之间时,ACF 吸附 Zn(II)、Cr(VI)及 SMX 的饱和吸附量分别比静吸附条件下提高了  $45.5\%$ 、 $53.5\%$ 、 $49.2\%$ .

3) Zn(II)、Cr(VI)及 SMX 在 ACF 上的吸附符合准二级动力学模型,吸附过程为化学吸附. Freundlich 等温线更适合描述 Zn(II)、Cr(VI)、SMX 在 ACF 上的吸附,其吸附形式呈多分子层吸附.

4) ACF 通过电极反接的方式再生,第 4 次循环再生,ACF 对 Zn(II)、Cr(VI)、SMX 的再生率分别为  $80.6\%$ 、 $72.7\%$ 、 $72.1\%$ ,说明再生后的 ACF 仍有良好的吸附效果,实现节约能源,重复利用的环保理念.

## 参考文献(References):

- [1] Xiao J J(肖静晶). Research of recovery technology of Cu and Ni from electroplating waste-water[D]. Hunan: Central South University, 2012.
- [2] Mi H, Jiang Z G, Kong J. Hydrophobic poly(ionic liquid) for highly effective separation of methyl blue and chromium ions from water[J]. Polymers, 2013, 5(4): 1203-1214.
- [3] Tapiero Y, Rivas B L, Sanchez J, et al. Polypropylene membranes modified with interpenetrating polymer networks for the removal of chromium ions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(19): 41953-41964.
- [4] Lin H(林海), Yu M L(于明利), Dong Y B(董颖博), et al. The heavy metal leaching rules and influence mechanism of different particle size of tin mining waste rock[J]. China Environmental Science(中国环境科学), 2014, 24(3): 664-671.
- [5] Pasquet J, Chevalier Y, Pelletier J, et al. The contribution of zinc ions to antimicrobial activity of zinc oxide[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 457(1): 263-274.
- [6] Xu Y(徐颖), Wang Q(王祺), Su M(苏墨), et al. Adsorption characteristics of sulfa antibiotics in the river sediments[J]. Journal of Safety Environment(安全与环境学报), 2016, 16(2): 278-283.
- [7] Wang J L, Zhou A X, Zhang Y L, et al. Research on the adsorption and migration of sulfa antibiotics in underground environment[J]. Environment Earth Science, 2016, 75(18): 1252.
- [8] Zhang D, Pan B, Zhang H, et al. Contribution of different sulfamethoxazole species to their overall adsorption on functionalized carbon nanotubes[J]. Environmental Science Technology, 2010, 44(10): 3806-3811.
- [9] Yang J, Zhou M H, Zhao Y Y, et al. Electro-sorption driven by microbial fuel cells to remove phenol without external power supply[J]. Bioresource Technology, 2013, 150(3): 271-277.
- [10] Mekala B, Nishith V, Kumar R S, et al. Preparation of activated carbon fibers from cost effective commercial textile grade acrylic fibers[J]. Carbon Letters, 2011, 12(1): 44-47.
- [11] Zhang J J(张建军), Jiang H(姜华), Fang J H(方建慧), et al. Applications of new activated carbon materials in the electric double-layer capacitor[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2004, 10(4): 464-467.
- [12] Bayram E, Ayranci E. Electrochemically enhanced removal of polycyclic aromatic basic dyes from dilute aqueous solutions by activated carbon cloth electrodes[J]. Environmental Science Technology, 2010, 44(16): 6331-6336.
- [13] Utrilla R J, Prados J G, Sanchez P M, et al. Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bio adsorption on activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(1): 298-305.
- [14] Ayranci E, Hoda N. Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth[J]. Chemosphere, 2005, 60(11): 1600-1607.
- [15] Qiang Z M, Adams C. Potentiometric determination of acid dissociation constants ( $pK_a$ ) for human and veterinary antibiotics[J]. Water Research, 2004, 38(12): 2874-2890.

- [16] Chen L, Chen Z H, Chen D, et al. Removal of hexavalent chromium from contaminated water by ultrasound-assisted aqueous solution ball milling[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 52(2): 276-283.
- [17] Gao C Y(高翠英), Li Y W(李彦威). Application of successive and simultaneous determination in water heavy metal elements analysis[J]. *Guangdong Chemical Industry(广东化工)*, 2013, 23(40): 165-167.
- [18] Xu W(徐伟), Zhang H M(张慧敏), Wu Z C(吴祖成). Electrochemical treatment of heavy metals with self-electricity generation[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2013, 19(4): 345-349.
- [19] Fu H Q(傅宏庆), Wang Y(王颖), Zhang D(张丹), et al. Simultaneous determination of 13 sulphonamides by high performance liquid chromatography-ultraviolet (HPLC-UV)[J]. *China Animal Husbandry and Veterinary Medicine(中国畜牧兽医)*, 2102, 39(4): 233-237.
- [20] He X S(何余生), Li Z(李忠) Xi H X(奚红霞), et al. Research progress on gas-solid adsorption isotherms[J]. *Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附)*, 2004, 20(4): 376-384.
- [21] Zhang Y L, Tang Y, Qiu Q, et al. Electrochemically enhanced adsorption of aluminum from sodium carbonate solution by activated carbon fibers[J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(40): 14449-14455.
- [22] Chen P(陈培), Liu R L(刘润龙), Zhu D(朱丹), et al. Preparation of titanium loaded activated carbon fibers and their application in aqueous Rhodamine B photocatalytic degradation[J]. *Environmental Chemistry(环境化学)*, 2015, 34(1): 144-149.
- [23] Zhang L(张亮), Zhang H M(张红梅), Wan W H(万伟华), et al. Modifications and electrochemical properties of graphite fluoride[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2018, 24(4): 385-391.
- [24] Luo J W, Li X, Ge C J, et al. Sorption of norfloxacin, sulfamerazine and oxytetracycline by KOH modified biochar under single and ternary systems[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 263: 385-392.
- [25] Alchemic A, Conway B E. Investigation of removal of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(N), and V(V) oxy-ions from industrial waste-waters by adsorption and electro-sorption at high-area carbon cloth[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 251(2): 248-255.
- [26] Yang J, Zhao Y Y, Zhang C, et al. Electrosorption driven by microbial fuel cells without electric grid energy consumption for simultaneous phenol removal and wastewater treatment[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 34: 121-124.
- [27] Yang W L, Han H X, Zhou M H, et al. Simultaneous electricity generation and tetracycline removal in continuous flow electro-sorption driven by microbial fuel cells[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(61): 49513-49520.
- [28] Qu G Z, Kou L Q, Wang T C, et al. Evaluation of activated carbon fiber supported nanoscale zero-valent iron for chromium(VI) removal from groundwater in a permeable reactive column[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 201: 378-387.
- [29] Zhang C L, Wang F A, Wang Y. Solubilities of sulfadiazine, sulfamethazine, sulfadimethoxine, sulfamethoxydiazine, sulfamonomethoxine, sulfamethoxazole, and sulfachloropyrazine in water from (298.15 to 333.15)K[J]. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2007, 52 (5): 1563-1566.
- [30] Xie H H(谢欢欢), Zhou Y X(周元祥), Fan C C(范晨晨), et al. Study of the adsorption of heavy metal ions by modified activated carbon fibers[J]. *Journal of Hefei University of Technology(Natural Science)(合肥工业大学学报(自然科学版))*, 2016, 39(2): 256-259.
- [31] Shrestha S, Son G, Lee S H, et al. Isotherm and thermodynamic studies of Zn(II) adsorption on lignite and coconut shell-based activated carbon fiber[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(8): 1053-1061.
- [32] Qiu B, Xu C X, Sun D Z, et al. Polyaniline coating on carbon fiber fabrics for improved hexavalent chromium removal[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(56): 29855-29865.
- [33] Huang L H, Zhou S J, Jin F, et al. Characterization and mechanism analysis of activated fiber felt-stabilized nanoscale zero-valent iron for the removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 447: 59-66.
- [34] Qiang Z M, Adams C. Potentiometric determination of acid dissociation constants ( $pK_a$ ) for human and veterinary antibiotics[J]. *Water Research*, 2004, 38(12): 2874-2890.
- [35] Li H, Zheng N, Liang N, et al. Adsorption mechanism of different organic chemicals on fluorinated carbon nanotubes[J]. *Chemosphere*, 2016, 154: 258-265.
- [36] Wu M, Pan B, Zhang D, et al. The sorption of organic contaminants on biochars derived from sediments with high organic carbon content[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(2): 782-788.
- [37] Pan B, Xing B S. Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes[J]. *Environmental Science Technology*, 2008, 42(24): 9005-9013.
- [38] Wu Y Q, Xu C, Zhao Y, et al. Preparation of calcium silicate-chitosan polymer and the adsorptive removal of heavy metals in wastewater[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(3): 562-567.

- [39] Park S J, Jang Y S. Pore structure and surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption mechanism and rate of Cr(VI)[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 249(2): 458-463.
- [40] Anskjær G G, Krogh K A, Halling-Sorensen B. Dialysis experiments for assessing the pH-dependent sorption of sulfonamides to soil clay fractions[J]. *Chemosphere*, 2014, 95(1): 116-123.
- [41] Quan X(全燮), Liu M W(刘梦薇), Wang S T(王斯坦), et al. Cylindrical electrosorption filter device using activated carbon fiber as electric adsorption material: China, 201510593323.0. [P]. 2015.
- [42] Sibel T, Tamer A. Zn(II) biosorption properties of *Botrytis cinerea* biomass[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 131(1): 137-145.
- [43] Dong X L, Ma L Q, Li Y C. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1): 909-915.
- [44] Gao J A, Pedersen J A. Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals[J]. *Environmental Science Technology*, 2005, 39(24): 9509-9516.
- [45] Li X, Zhao H, Quan X, et al. Adsorption of ionizable organic contaminants on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 407-415.
- [46] Liu M W(刘梦薇). Electrochemical assistant adsorption of two sulfonamides on activated carbon fibers[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [47] Xu F C(徐芳草), Wang D D(王丹丹), Xu Q D(许庆迪), et al. Research on the treatment of low concentration wastewater containing  $\text{Cu}^{2+}$  by electrosorption[J]. *Guangdong Chemical Industry(广东化工)*, 2015, 42(23): 155-157.

## Study on Electro-Sorption of Heavy Metals and Sulfamethoxazole on Activated Carbon Fibers

ZHAO Wen-jun, JIA Bing-xin, ZHANG Ya-nan, GUAN Jiu-nian, QU Jiao\*, LU Ying\*

(*School of Environment, Northeast Normal University, Changchun Jilin, 130000, China*)

**Abstract:** To study the optimal removal condition, adsorption mechanism and comparative analysis of the three typical cationic pollutants, i.e., Zn(II), anionic pollutant Cr(VI) and molecular pollutant sulfamethoxazole (SMX), using self-made upflowed electro-sorption device for adsorptions of above three pollutants by modified activated carbon fiber were researched. The activated carbon fiber (ACF) was modified by hydrochloric acid. The ACF morphology and structure before and after modification were characterized by SEM, BET and FTIR. The characterization results show that the modified ACF had fewer surface impurities than the modified surface and the gully is more obvious, the specific surface area was increased by 22%, while the micropore volume was increased by 5%, and the oxygen-containing functional groups (C-O, C=O) are significantly increased. Using the heavy metal ions (Zn(II), Cr(VI)) and the antibiotic Sulfamethoxazole (SMX) in water as the target pollutants, the adsorptions of ACF after hydrochloric acid modification on the target pollutants (static adsorption and electro-sorption) were studied. The effects of concentration, pH and applied voltage on adsorptions were investigated. The results showed that when the ACF dosage was 5 g, voltage was 1.2 V, Zn(II), Cr(VI) and SMX concentrations were  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , Zn(II) solution pH was 5, the maximum adsorption capacity of Zn(II) adsorbed by ACF was  $9.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , which is 2.15 times of the static adsorption condition; when the pH of Cr(VI) solution was 4, the maximum adsorption amount of Cr(VI) adsorbed by ACF was  $8.86 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , which is 1.96 times of static adsorption condition; when the pH of SMX solution was 6, the maximum adsorption capacity of ACF to adsorb SMX was  $8.32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , which is 1.84 times of static adsorption condition. The kinetic curves for the adsorptions of Zn(II), Cr(VI) and SMX by ACF were consistent with the pseudo-second-order kinetic model, and the adsorption process was chemical adsorption. The Freundlich isotherm model can better describe the adsorption characteristics of ACF on Zn(II), Cr(VI) and SMX, whose adsorption is multi-molecular layer adsorption. ACF was recycled by electrode reverse connection, whose desorption rate was fast and the desorption effect was obvious. After 4 cycles of regeneration, the removal rates of Zn(II), Cr(VI) and SMX by ACF were above 90%, and great regeneration efficiency, which can be reused in practical applications, saving resources.

**Key words:** activated carbon fiber; electro-adsorption; Zn(II); Cr(VI); sulphonamide; recycling