

改性废白土炭复合材料对恩诺沙星的吸附效应分析

朱晓丽, 张婷, 王军强, 赵汉红, 尚小清, 申保收, 陈超, 王静

引用本文:

朱晓丽, 张婷, 王军强, 等. 改性废白土炭复合材料对恩诺沙星的吸附效应分析[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(2): 346–356.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0703>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

生物炭基硫酸盐还原菌(SRB)对Cr(VI)的吸附效应及作用机制

朱晓丽, 李雪, 寇志健, 王军强, 尚小清, 陈超

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 866–875 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1156>

高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对Cd²⁺的吸附研究

蒋子昀, 徐敏, 伍钧

农业环境科学学报. 2021, 40(4): 876–883 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1123>

不同温度制备香根草生物炭对Cd²⁺的吸附特性与机制

邓金环, 郜礼阳, 周皖婉, 杜伟庭, 蔡昆争, 陈桂葵, 黄飞

农业环境科学学报. 2018, 37(2): 340–349 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1066>

蒙脱土-稻壳炭复合材料对Pb(II)吸附特性研究

谢厦, 罗文文, 王农, 徐应明, 孙约兵

农业环境科学学报. 2018, 37(11): 2578–2585 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0886>

改性棕榈树纤维生物质炭的制备及其对溶液中Pb²⁺的吸附性能分析

温嘉伟, 王辉, 张浩, 姜军

农业环境科学学报. 2021, 40(5): 1088–1096 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1252>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

朱晓丽, 张婷, 王军强, 等. 改性废白土炭复合材料对恩诺沙星的吸附效应分析[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(2): 346–356.
ZHU X L, ZHANG T, WANG J Q, et al. Adsorption effects of enrofloxacin by modified spent bleaching earth carbon composites[J].
Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(2): 346–356.



开放科学 OSID

改性废白土炭复合材料对恩诺沙星的吸附效应分析

朱晓丽¹, 张婷¹, 王军强^{1,2}, 赵汉红³, 尚小清^{1,2}, 申保收¹, 陈超², 王静¹

(1. 西北大学城市与环境学院, 西安 710127; 2. 西安金博瑞生态科技有限公司, 西安 710065; 3. 汉中市勉县农村能源工作站, 陕西 汉中 724200)

摘 要:以废白土为原料, 分别在 300、500 °C 和 700 °C 条件下限氧热解制备废白土炭复合材料 A&C300、A&C500、A&C700, 采用 H₃PO₄ 活化法对复合材料进行改性制备 HA&C300、HA&C500 和 HA&C700, 分析改性前后复合材料对恩诺沙星(ENR)的吸附效应, 筛选出吸附效果最佳的材料; 采用比表面积测试仪、扫描电镜-能谱分析、透射电镜、X 射线光电子能谱仪及傅里叶红外光谱仪对筛选出的材料进行结构表征; 研究改性复合材料吸附 ENR 的影响因素(ENR 浓度、复合材料投加浓度和溶液 pH), 并结合吸附动力学、等温吸附模型和吸附热力学探究其对 ENR 的吸附作用机制。结果表明: 未改性的废白土炭复合材料对 ENR 吸附效果较差, 而采用 H₃PO₄ 改性后的复合材料对 ENR 吸附效果均有所提升, 其中 HA&C300 吸附效果最佳; 与 A&C300 相比, HA&C300 表面官能团丰富度和含氧官能团数量增加, 疏水性增强, 比表面积和总孔容分别为 45.72 m²·g⁻¹ 和 0.10 cm³·g⁻¹, 分别是 A&C300 的 1.54 倍和 1.59 倍; 当 ENR 初始浓度为 10 mg·L⁻¹ 时, HA&C300 对 ENR 吸附的最佳参数为投加浓度 0.5 g·L⁻¹、pH 6, 此时去除率最高达到 92.34%, 是 A&C300 去除率的 2 倍, 最大吸附量达 66.79 mg·g⁻¹。HA&C300 对 ENR 的吸附过程符合拟二级动力学方程和 Freundlich 模型, 吸附过程主要受控于化学吸附, 为自发的吸热反应, 吸附机制包括氢键、 π - π EDA、疏水作用和孔径填充。

关键词: 恩诺沙星; 改性废白土; 废白土炭复合材料; 吸附作用机制

中图分类号: TQ424; X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2022)02-0346-11 doi:10.11654/jaes.2021-0703

Adsorption effects of enrofloxacin by modified spent bleaching earth carbon composites

ZHU Xiaoli¹, ZHANG Ting¹, WANG Junqiang^{1,2}, ZHAO Hanhong³, SHANG Xiaoqing^{1,2}, SHEN Baoshou¹, CHEN Chao², WANG Jing¹

(1. School of City and Environment, Northwestern University, Xi'an 710127, China; 2. Xi'an Jinborui Ecological Technology Co., Ltd., Xi'an 710065, China; 3. Mianxian Rural Energy Station, Hanzhong 724200, China)

Abstract: A&C300, A&C500, and A&C700 were prepared by pyrolyzing spent bleaching earth at 300, 500 °C, and 700 °C, respectively, under limited oxygen and then modified by H₃PO₄ activation to prepare HA&C300, HA&C500, and HA&C700. Subsequently, the adsorption effects of enrofloxacin (ENR) by unmodified and modified spent bleaching earth carbon composites were compared, and the material with the highest adsorption ability was selected. The selected material was characterized using a surface area analyzer (BET), scanning electron microscopy-energy spectroscopy (SEM-EDS), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The determining factors (the initial concentration of ENR, the concentration of the adsorbent, and the pH) on the adsorption effects were investigated. The adsorption mechanisms of ENR by modified spent bleaching earth carbon composites were discussed based on adsorption kinetics, isothermal adsorption model, and adsorption

收稿日期: 2021-06-18 录用日期: 2021-09-03

作者简介: 朱晓丽(1975—), 女, 陕西周至人, 教授, 从事污染土壤和地下水的修复研究。E-mail: xiaolizhu@nwnu.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划重点专项(2019YFD1002404); 陕西省重点研发计划项目(2019NY-200, 2020ZDLNY06-06, 2020ZDLNY07-10); 西安市科技计划项目(2019-GXYD18.9, 20193057YF045NS045)

Project supported: The National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (2019YFD1002404); The Key Science and Technology Program of Shaanxi Province, China (2019NY-200, 2020ZDLNY06-06, 2020ZDLNY07-10); The Science and Technology Program of Xi'an City (2019-GXYD18.9, 20193057YF045NS045)

thermodynamics. The data showed that the adsorption of ENR by unmodified spent bleaching earth carbon composites was poor while H_3PO_4 modified composites showed better adsorption effects, among which HA&C300 had the highest adsorption ability. When compared with A&C300, HA&C300 had more functional groups containing oxygen and a stronger hydrophobicity. The surface area and total pore volume were $45.72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, which were approximately 1.54 times and 1.59 times as large as that of A&C300. When the initial concentration of ENR was $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and the concentration of HA&C300 was $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, and $\text{pH}=6$ (i.e., optimal adsorption conditions) the rate of adsorption of ENR by HA&C300 was 92.34%, which was approximately double that of A&C300. Adsorption models and thermodynamic analysis indicated that the pseudo-second-order kinetic model and Freundlich model could describe the adsorption process of ENR onto HA&C300 better, and its maximum adsorption capacity was $66.79 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The adsorption process was mainly affected by chemical adsorption and was spontaneously endothermic and multi-molecular layer adsorption. The adsorption mechanisms mainly included hydrogen bonds, $\pi-\pi$ EDA, hydrophobic interactions, and pore filling.

Keywords: enrofloxacin; modified spent bleaching earth; spent bleaching earth carbon composite material; adsorption mechanism

我国是畜禽养殖大国,也是抗生素生产和使用大国^[1-2]。抗生素具有能够杀灭或抑制高等动物体内病原微生物的作用,近年来随着我国畜禽生产规模的扩大和产业的发展,在畜禽和水产养殖等方面的应用越发广泛^[3]。据报道,2013年我国抗生素的使用量达16.2万t,超过50%的抗生素用于动物养殖^[4]。美国每年抗生素的平均使用量为1.6万t,约为我国使用量的1/10,其中有70%的抗生素用于畜禽养殖^[5]。我国氟喹诺酮类抗生素在2013年使用量达2.55万t,其中2.22万t用于畜禽生产和水产养殖^[6]。恩诺沙星(ENR)属于氟喹诺酮类抗生素,主要用于预防和治疗畜禽和水产动物呼吸道和肠道菌群感染。由于动物对ENR的吸收率较低,因此,ENR大部分以原药形式通过动物粪便和尿液排入环境中。ENR在粪便和尿液中半衰期长,容易对环境造成污染^[4]。赵晶等^[7]对上海崇明岛养殖场周边环境中的氟喹诺酮类抗生素的含量进行检测,结果表明,ENR在周边地表水和土壤中检出率分别为66.7%和100%,周边地表水ENR总量最高达到 $128.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,其中养猪场周边水样中ENR均值为 $31.9 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。高俊红等^[8]在兰州市两个典型污水处理厂进水中检测出的ENR含量分别为0.98、 $1.22 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。尽管ENR浓度非常低,但残留ENR仍可以使环境中产生耐药性细菌,并且这种细菌会产生抗性基因,影响水生生态系统平衡,并通过饮用水和食物链威胁人类健康^[9]。因此,去除水环境中ENR污染具有重要意义。

目前处理水中抗生素的方法主要包括生物降解法、催化氧化法、光降解法和吸附法等,其中吸附法具有原材料广泛易得、成本低、吸附效果良好和环境影响低等优势,因此受到广泛关注^[10]。废白土是活性白土(主要原料为凹凸棒土)应用于油脂脱色后所得的失去活性的残留油废土,一般含有15%~30%的油类

物质,若不及时处理,会发酵腐臭变质,产生难闻的气味^[11-13]。另外,由于其残留油含量较高,暴露在空气中会引发自燃,若处理不当,会对环境造成污染^[13]。目前处理废白土的方法有机械挤压法、碱洗法以及生物处理法等,但这些方法并没有从根本上处理废白土并进行利用^[14]。通过在高温限氧条件下利用废白土制备废白土炭复合材料,使得废白土中的油分及其他杂质被煅烧,并疏通其所占据的介孔孔道和微孔,从而恢复了废白土的部分吸附活性。目前,废白土炭复合材料多用于染料如伊红Y^[15]、亚甲蓝^[16]、曙红Y^[17]和重金属如铅、铜、镉^[11-13]等的吸附研究,而利用废白土炭复合材料吸附水中ENR的研究目前尚未见报道。

本文以废白土为原材料,将其在高温限氧条件下制备成废白土炭复合材料,并利用磷酸对其进行改性处理,以筛选出吸附效果最佳的复合材料,并对改性后的材料进行结构表征,探究复合材料对ENR的吸附影响因素及作用机理,为该复合材料应用于畜禽粪便废水中ENR的去除提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

将采集于某食用油制品厂(含油量约为15%)的废白土105℃烘干,粉碎过100目筛,备用。恩诺沙星(ENR, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{FO}_3$, 分析纯 $\geq 98\%$)购自上海麦克林生化科技有限公司。

称取一定量过筛后的废白土置于马弗炉中,通入氮气,设置升温速率 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,终温分别为300、500、700℃,限氧热解2h,冷却至室温后取出。将各温度制备的废白土炭复合材料分别记为A&C300、A&C500、A&C700,过100目筛后室温干燥贮存,备用。

将制备的废白土炭复合材料每克加入100 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸溶液,在25℃、 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 恒温振荡培

养箱中振荡8 h,静置后,收集沉淀,将沉淀用超纯水洗涤至滤液pH恒定^[18]。磷酸改性后的废白土炭复合材料分别记为HA&C300、HA&C500、HA&C700,105℃干燥,过100目筛,常温干燥贮存,备用。

1.2 实验方法

1.2.1 材料的表征

采用全自动比表面积分析仪测定材料的比表面积(BET)、平均孔径和总孔容。采用扫描电子显微镜(SEM)和透射电镜(TEM)分析材料的表面形态及微观结构,用能谱仪(EDS)分析材料表面元素组成,采用X射线光电子能谱(XPS)分析材料表面C、O元素及官能团,并利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对材料表面官能团进行全面分析。采用pH漂移法测定材料零点电荷 pH_{pzc} ^[19]。

1.2.2 废白土炭复合材料改性前后对ENR的吸附效应

取20 mL初始浓度为10、20、50、100、150 mg·L⁻¹的ENR溶液,分别加入10 mg A&C300、A&C500或A&C700。用0.1 mol·L⁻¹ HCl溶液或0.1 mol·L⁻¹ NaOH溶液调节pH为6±0.5,在25℃、180 r·min⁻¹恒温振荡培养箱中避光振荡12 h,用0.45 μm微孔滤膜过滤,ENR浓度采用紫外分光光度计测定OD₂₇₂^[20]。所有吸附试验均设置3组平行。

取20 mL初始浓度为10、20、50、100、150 mg·L⁻¹的ENR溶液,分别加入10 mg HA&C300、HA&C500或HA&C700,用0.1 mol·L⁻¹ HCl溶液或0.1 mol·L⁻¹ NaOH溶液调节pH为6±0.5,剩余实验步骤及条件同上。

根据公式(1)和公式(2)分别计算ENR的去除率和吸附量。

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (2)$$

式中: η 为去除率,%; C_0 和 C_e 分别为初始和平衡时的ENR浓度,mg·L⁻¹; Q_e 为达吸附平衡时的吸附量,mg·g⁻¹; V 为ENR溶液体积,L; m 为投加生物炭的质量,g。

1.2.3 吸附实验的影响因素

研究不同条件(ENR初始浓度、吸附剂投加浓度、溶液pH)对ENR吸附效果的影响。所有吸附实验均设置3组平行。用紫外分光光度计测定OD₂₇₂。

(1) ENR不同初始浓度对吸附效应的影响

取20 mL初始浓度为10、20、50、100、150、200 mg·L⁻¹的ENR溶液,分别加入10 mg HA&C300、A&C300和凹凸棒土,用0.1 mol·L⁻¹ HCl溶液或0.1

mol·L⁻¹ NaOH溶液调节pH为6±0.5,剩余实验步骤及条件同1.2.2。

(2) 溶液pH对HA&C300吸附ENR的影响

取20 mL浓度为10 mg·L⁻¹的ENR溶液,加入10 mg HA&C300,用0.1 mol·L⁻¹ HCl溶液或0.1 mol·L⁻¹ NaOH溶液调节溶液pH分别为2、4、6、8、10,剩余实验步骤及条件同1.2.2。

(3) 不同HA&C300投加浓度对吸附ENR的影响

取20 mL浓度为10 mg·L⁻¹的ENR溶液,分别加入2、5、10、20、40 mg HA&C300,剩余实验步骤及条件同1.2.2。

1.2.4 HA&C300对ENR的吸附动力学实验

取100 mL浓度为200 mg·L⁻¹的ENR溶液,加入50 mg HA&C300,用0.1 mol·L⁻¹ HCl溶液或0.1 mol·L⁻¹ NaOH溶液调节pH为6±0.5。在25℃、180 r·min⁻¹恒温振荡培养箱中避光振荡,于0.25、0.5、1、2、4、6、8、12、18、24 h取样,用0.45 μm微孔滤膜过滤,用紫外分光光度计测定OD₂₇₂。

1.2.5 HA&C300对ENR的吸附等温线

取100 mL浓度为10、20、50、100、150、200 mg·L⁻¹的ENR溶液,加入50 mg HA&C300,用0.1 mol·L⁻¹ HCl溶液或0.1 mol·L⁻¹ NaOH溶液调节pH为6±0.5。在15、25、35℃、180 r·min⁻¹恒温振荡培养箱中避光振荡12 h后,用0.45 μm微孔滤膜过滤,用紫外分光光度计测定OD₂₇₂。

1.3 数据处理

采用Excel 2010与Origin 9.0软件进行数据处理与图形绘制,不同处理间误差采用SPSS 19.0软件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 废白土炭复合材料表征

2.1.1 FTIR红外光谱分析

图1(a)是在不同温度下制备的3种废白土炭复合材料的FTIR图。由图可知,3种材料特征吸收峰基本相同,但随热解温度升高,废白土炭复合材料表面官能团数量降低。3种材料在波段3 700~3 200 cm⁻¹都存在宽吸收峰,此处的宽吸收峰是由羟基—OH或C—O—C伸缩振动引起^[9]。从图中可以看出A&C700在3 500~3 200 cm⁻¹处的宽吸收峰明显减弱,这有可能是由高温下结合水的脱离和氢键结合的一OH逐渐断裂所致^[21]。A&C300在2 927、2 854 cm⁻¹处的吸收峰分别是由烷烃甲基、亚甲基的伸缩振动产生,而

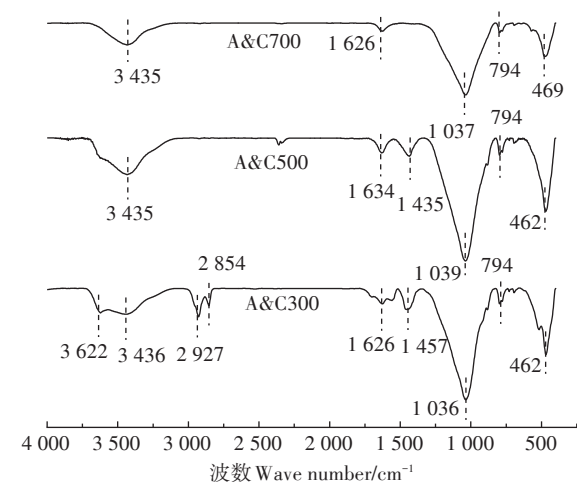
A&C500和A&C700表面均未出现此峰。A&C300在 $1\,457\text{ cm}^{-1}$ 处和A&C500在 $1\,435\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是烷烃—CH的面内弯曲振动所产生;另外,3种材料在 $1\,626\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,634\text{ cm}^{-1}$ 处有由C=C或C=O振动引起的吸收峰。在 $1\,036$ 、 $1\,037\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,039\text{ cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰,为羟基、酯或醚的C—O伸缩振动峰^[22]。 794 cm^{-1} 处是C=C双键伸缩振动引起的吸收峰,说明材料上可能存在烯烃和芳香官能团^[23]。 462 cm^{-1} 处的吸收峰是由Si—O—Al振动引起^[12]。

由图1(b)可知,凹凸棒土与其复合材料A&C300、HA&C300特征吸收峰相似。经 H_3PO_4 改性后的HA&C300在保留A&C300原有官能团的基础上,还出现了新的吸收峰: $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 处出现烯烃C=C伸缩振

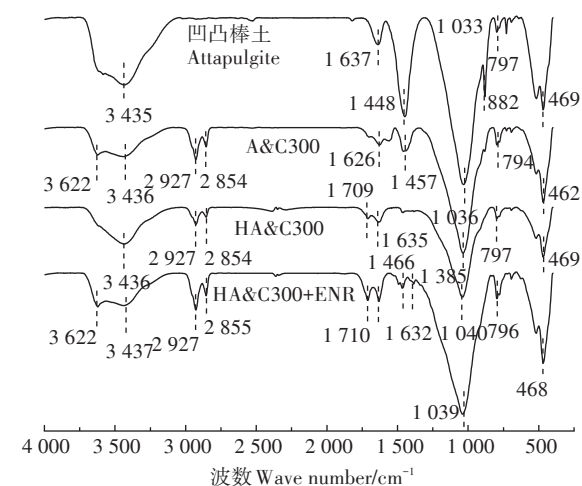
动峰, $1\,709\text{ cm}^{-1}$ 处出现酮基、醛基或羧基C=O伸缩振动峰。HA&C300在 $3\,436\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰明显增强,可能是改性后在该处—OH数量增加所致;吸附ENR后,HA&C300在 $3\,436\text{ cm}^{-1}$ 处的—OH和 $1\,709\text{ cm}^{-1}$ 处的C=O伸缩振动峰发生偏移,在 $2\,927\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰增强,位于 $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 处的C=C伸缩振动峰发生偏移。

2.1.2 废白土炭复合材料的形貌、结构及性质分析

图2(a)与图2(b)分别是废白土炭复合材料改性前后的SEM图。从图2(a)可以看出,A&C300表面粗糙、呈块状堆积。改性后,HA&C300表面仍然粗糙不平、有明显的孔隙,但表面块状物质堆积减少,棒状结构显著增加。在图2(c)HA&C300的TEM图中进一步发现这种棒状结构存在,这可能是由于凹凸棒土的单棒状晶体在范德华力和氢键的作用下组成了晶体束和聚集体^[15]。图2(c)右图为HA&C300局部放大的TEM图,同时结合图3(a)HA&C300的XPS全谱图分析可知,在凹凸棒土表面有高温热解后的碳化物负载。



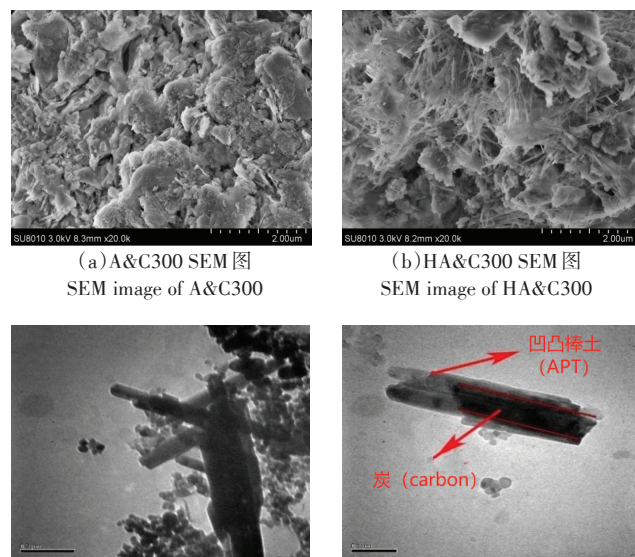
(a) 3种废白土炭复合材料FTIR图
(a) FTIR spectra of the three types of A&C



(b) HA&C300吸附前后及不同材料的FTIR图
(b) FTIR spectra of HA&C300, ENR adsorption onto HA&C300, and different materials

图1 各材料的FTIR图

Figure 1 FTIR spectra of materials

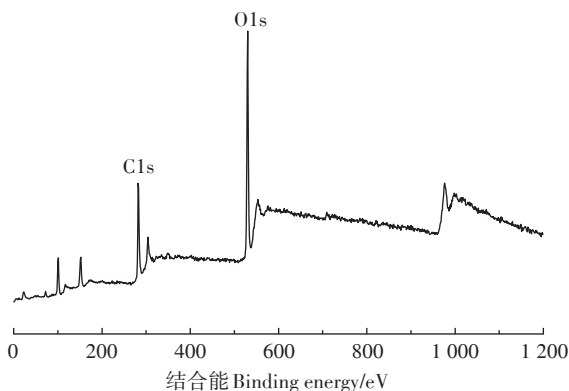


(c) HA&C300 TEM图
TEM images of HA&C300

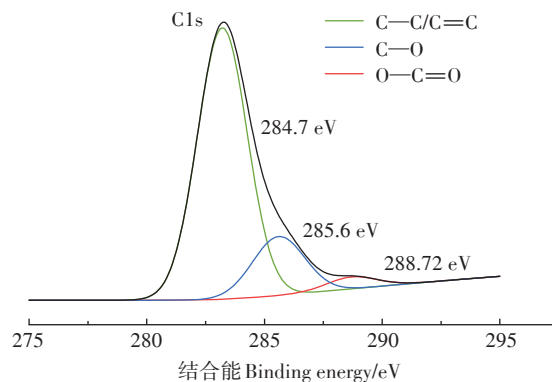
图2 SEM及TEM图

Figure 2 SEM and TEM images

用XPS对HA&C300进行表面元素及官能团分析,结果如图3所示。由图3(a)可知,HA&C300表面主要元素为碳元素(284.1 eV)和氧元素(532 eV)。对C1s进行分峰拟合发现(图3b),C—C/C=C(碳骨架或碳碳双键)峰在 284.7 eV ,C—O(酚羟基、醇基或醚基)峰在 285.6 eV ,O—C=O(羧基)峰在 288.72 eV ^[24-25],其中C—C/C=C、C—O和O—C=O占比分别为78.72%、



(a) HA&C300全谱图 XPS spectra of survey spectra for HA/C300



(b) C1s分峰拟合图 XPS spectra of C1s

图3 HA&C300的XPS光谱图

Figure 3 XPS spectra of HA&C300

表1 H₃PO₄改性前后复合材料性质及EDS点扫元素分析

Table 1 Properties and EDS analysis of A&C300 and HA&C300

吸附剂 Adsorbent	比表面积 Surface area/(m ² ·g ⁻¹)	总孔容 Total pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 Average pore volume/nm	灰分 Ash/%	pH	元素组成 Element/%					
						C	O	Si	Al	Mg	K
HA&C300	45.72	0.100	45.33	40.27	5.18	47.86	39.88	9.01	1.62	1.36	0.27
A&C300	29.71	0.063	43.66	76.82	6.64	38.66	43.06	11.84	2.91	1.66	0.46

17.81%和3.47%。

A&C300改性前后的性质对比见表1, HA&C300的比表面积和总孔容分别为45.72 m²·g⁻¹和0.10 cm³·g⁻¹, 分别约为A&C300的1.54倍和1.59倍, 改性后平均孔径略有增大。由EDS点扫元素分析可知, 废白土炭复合材料表面主要有C、O、Si、Al、Mg、K等元素。结合数据分析, HA&C300表面C含量增加, 灰分降低了36.55个百分点, 这与CHEN等^[26]的研究结果相似, H₃PO₄改性后C含量增加而灰分含量降低, 改性作用使得灰分减少, 灰分和C含量有明显的负相关关系。除此之外, H₃PO₄改性后HA&C300表面Si、Al、Mg、K元素含量都有不同程度的减少。HA&C300和A&C300的O/C比值分别为0.833和1.114, HA&C300比A&C300具有更高的疏水性。

2.2 废白土炭复合材料改性前后对ENR的吸附效应

在不同温度下限氧热解废白土制备的废白土炭复合材料对ENR的吸附效果如图4所示, 3种炭复合材料对ENR去除率的排序为A&C700>A&C500>A&C300, 其中最大去除率为62.74%, 是10 mg·L⁻¹ ENR浓度下, A&C700的去除率随着ENR浓度增加, 废白土炭复合材料对ENR的去除率降低。废白土炭复合材料对ENR整体吸附效果不佳, 因此需要对其进行进一步改性处理。

废白土炭复合材料经过H₃PO₄改性后,

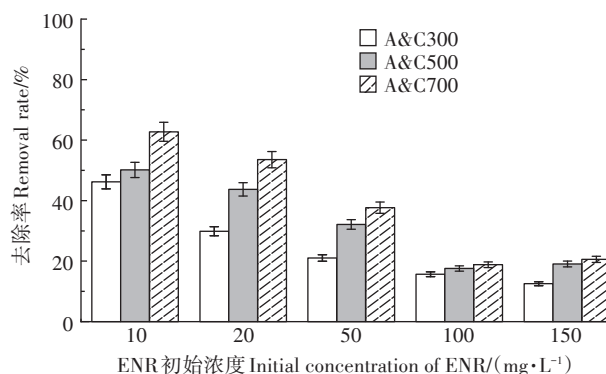


图4 不同热解温度制备的废白土炭复合材料对ENR的吸附效果

Figure 4 Adsorption effects of ENR by A&C pyrolyzed at different temperatures

HA&C300、HA&C500、HA&C700对ENR的去除率如图5所示。相比其他两种材料, 在不同浓度的ENR溶液中, HA&C300均具有最佳的吸附效果。在ENR初始浓度为10 mg·L⁻¹、吸附剂HA&C300投加浓度为0.5 g·L⁻¹时ENR的去除率为92.34%, 比HA&C500(85.55%)、HA&C700(77.98%)去除率分别高6.79、14.36个百分点。结合FTIR图, 推测HA&C300表面官能团数量和含氧官能团数量的增加促进了HA&C300对ENR的吸附。这与PENG等^[27]和赵洁等^[18]的研究结果相似, H₃PO₄改性能增加含氧官能团数量, 促进对污染物的吸附。此外, H₃PO₄改性使得比

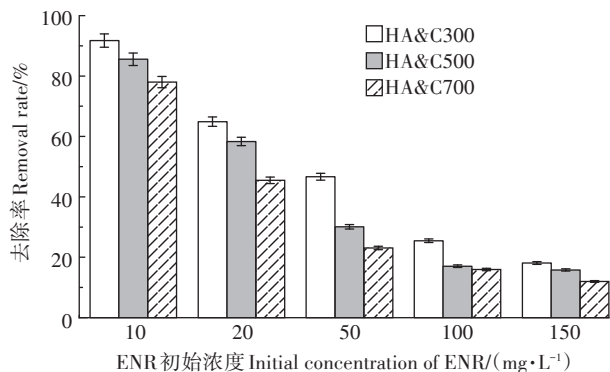


图5 磷酸改性废白土炭对ENR的吸附效果

Figure 5 Adsorption effects of ENR by HA&C

表面积和总孔容增加,推测原因是 H_3PO_4 溶解孔结构中的灰分等阻塞物,部分小孔连通形成大孔,从而导致比表面积、平均孔径和总孔容增大^[28],推测孔径填充作用可能促进ENR吸附。由EDS元素分析可知,HA&C300比A&C300具有较高的疏水性,疏水作用增强有利于ENR吸附。

由图1(b)和图3(b)可知,HA&C300表面有丰富的官能团: $C=C$ 、 $C-O$ 、 $-OH$ 和 $O-C=O$ 。在吸附ENR后,HA&C300在 3436 cm^{-1} 处 $-OH$ 和 1709 cm^{-1} 的 $C=O$ 伸缩振动峰发生偏移,表明HA&C300含氧官能团可以和ENR上的羧基形成氢键^[29]。除此之外,在 2927 cm^{-1} 处的吸收峰增强,可能是HA&C300表面羧基 $O-C=O$ 与ENR分子上的哌嗪胺基形成氢键导致^[30]。位于 1635 cm^{-1} 处的 $C=C$ 伸缩振动峰发生偏移,说明ENR与HA&C300之间存在 $\pi-\pi$ EDA相互作用^[24]。

2.3 吸附影响因素分析

2.3.1 HA&C300对不同初始浓度ENR的吸附效果

由图6可知,随着ENR溶液初始浓度增加,凹凸棒土、HA&C300和A&C300对ENR的去除率明显降低,但吸附量却增加,HA&C300吸附效果优于凹凸棒土和A&C300。HA&C300对低浓度ENR的去除率更高。在 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 较低初始浓度下,HA&C300的去除率为92.34%,A&C300和凹凸棒土的去除率分别为46.22%、59.42%,HA&C300约为A&C300和凹凸棒土去除率的2倍和1.55倍。改性后吸附效果提升的原因可能是磷酸改性使材料的比表面积、官能团种类及数量、吸附点位、疏水性均增加,从而显著提升材料的吸附性。

当ENR初始浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、HA&C300投加浓度为 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,HA&C300对ENR的吸附量达 $66.79\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,是同浓度下A&C300吸附量的1.74倍。

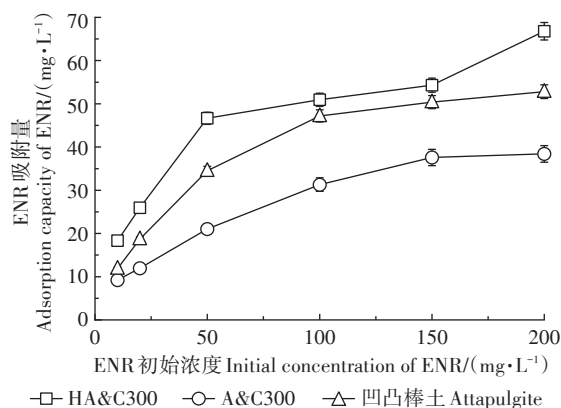
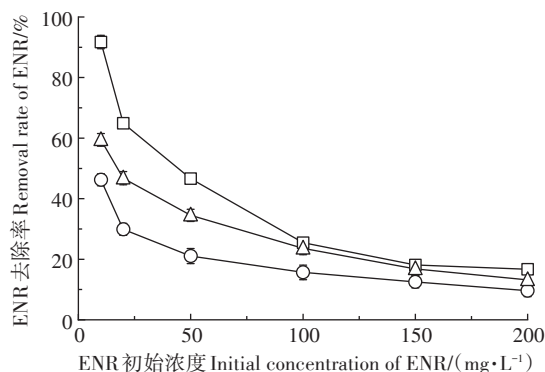


图6 凹凸棒土、A&C300和HA&C300对ENR的吸附效果

Figure 6 Comparison of adsorption effects of attapulgite, A&C300 and HA&C300

王吻等^[3]用 $FeCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 金属改性的玉米秸炭材料对ENR的最大吸附量分别为 34.556 、 $31.568\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,而WANG等^[31]用竹屑生物炭对ENR的最大吸附量为 $19.9\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,此外,XIANG等^[6]用腐植酸负载磁性土豆茎生物炭对ENR的最大吸附量为 $8.4\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。HA&C300对ENR的最大吸附量分别为上述报道的2、3倍和8倍。因此,改性废白土炭复合材料对溶液中ENR的去除具有较大的应用潜力。

2.3.2 HA&C300投加浓度对ENR吸附的影响

如图7所示,HA&C300对ENR的去除率随着HA&C300投加浓度增加而增加,吸附量却随着投加浓度增加而降低:投加浓度在 $0.1\sim0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,HA&C300对ENR的去除率显著增加,是由于在一定浓度的ENR溶液中,增加的HA&C300提供了更多的吸附位点,使得去除率增加。当投加浓度在 $0.5\sim2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,去除率趋于平缓,为92.34%~94.83%,这是由于溶液中大部分ENR分子已经吸附在HA&C300上,部分游离的ENR可能因为静电排斥作用游离在水溶液中^[26]。单位吸附量随着ENR浓度增加呈下降趋势,尤其在 $0.25\sim1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,单位吸附量明显降低。

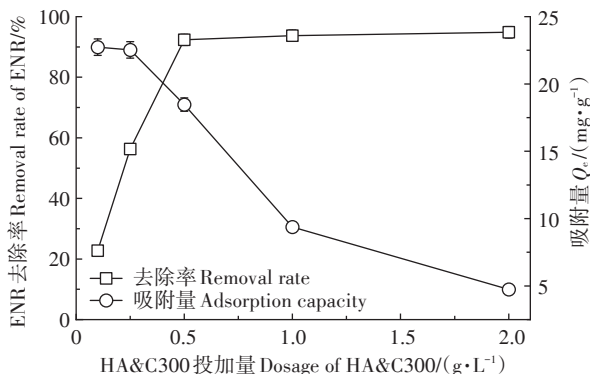


图7 HA&C300投加浓度对ENR吸附效果的影响

Figure 7 Effects of HA&C300 dosage on the adsorption of ENR

2.3.3 溶液初始pH对HA&C300吸附ENR的影响

由图8可知,溶液初始pH显著影响HA&C300对ENR的吸附效果。在酸性条件下,随着pH增大,去除率和吸附量增加;而在碱性条件下,随着pH增大,去除率和吸附量降低。这可能与ENR在溶液中的离子状态有关,ENR分子中包含1个羧基和1个哌嗪胺基,因此在水溶液中随溶液pH变化可以以阴离子、阳离子和两性离子的形式存在^[18]。通过pH漂移法测得HA&C300的 pH_{pzc} 为6.39,当 $pH < pH_{pzc}$ 时,HA&C300表面带正电荷, $pH > pH_{pzc}$ 时,HA&C300表面带负电荷^[28]。ENR的电离常数 pK_{a1} 和 pK_{a2} 分别为6.27和7.7^[10]。

在 $2 \leq pH < 6$ 条件下,溶液 $pH < pK_{a1}$,ENR在溶液中主要以阳离子状态存在,HA&C300与ENR存在静电排斥作用,并且pH越低,溶液中 H^+ 含量越高,与ENR竞争吸附点位,因此pH越低HA&C300对ENR的去除率和吸附量越低;在 $pH=6$ 时吸附效果达最佳,此时的去除率和吸附量分别为91.72%和18.344 $mg \cdot g^{-1}$;当 $6 < pH < 8$ 时, $pK_{a1} \leq pH \leq pK_{a2}$,ENR以两性分子状态

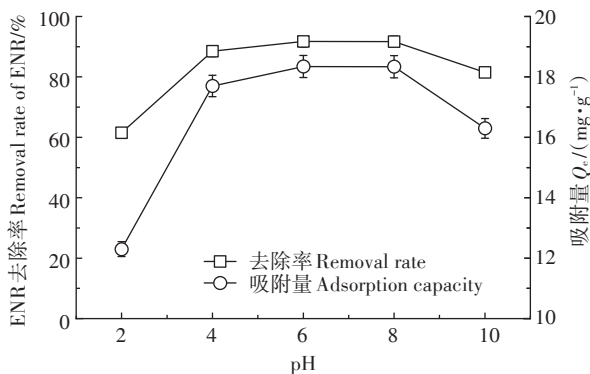


图8 溶液初始pH对ENR吸附效果的影响

Figure 8 Effects of the initial pH on adsorption of ENR

存在,去除率和吸附量变化较小;当 $8 \leq pH \leq 10$ 时, $pH > pK_{a2}$,ENR主要以阴离子状态存在,HA&C300表面带负电荷,因此去除率和吸附量随pH增加呈下降趋势。由这些结果可知,静电作用不是影响HA&C300吸附ENR的主要因素。

2.4 吸附动力学

用拟一级动力学方程(PF-order)、拟二级动力学方程(PS-order)和颗粒内扩散模型(IPD)对吸附过程进行拟合,方程式分别为^[32]:

$$\text{拟一级动力学方程: } Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$\text{拟二级动力学方程: } Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (4)$$

$$\text{颗粒内扩散模型: } Q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (5)$$

式中: Q_e 和 Q_t 分别为平衡时吸附量和 t 时刻吸附量, $mg \cdot g^{-1}$; k_1 为拟一级动力学方程的速率常数, h^{-1} ; k_2 为拟二级动力学方程的速率常数, $g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$; k_p 为颗粒内扩散模型速率常数, $mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-0.5}$; C 为与边界层厚度相关的常数。

图9为HA&C300对ENR的吸附动力学模型拟合曲线。在0~6 h内,HA&C300快速吸附ENR,为快速吸附阶段,这可能是由于在吸附初期HA&C300有较

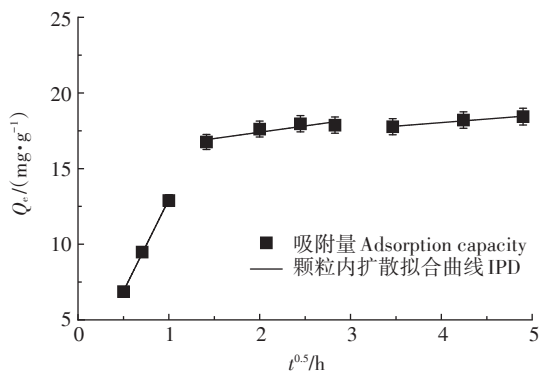
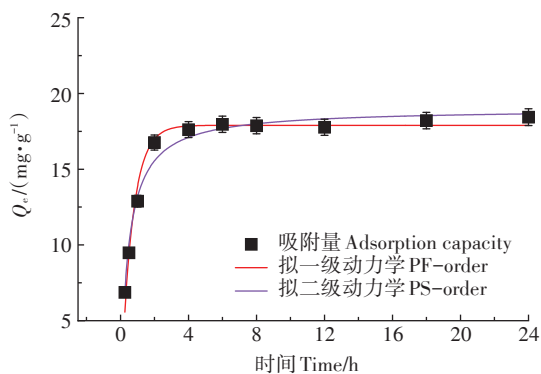


图9 HA&C300对ENR的吸附动力学拟合曲线

Figure 9 Fitting curve of kinetic model for adsorption of ENR by HA&C300

多孔隙和表面官能团,吸附位点充足,吸附量迅速增加;在6~24 h内,为慢速吸附阶段,ENR占据HA&C300表面大多数的吸附位点,吸附趋近饱和,吸附量没有明显变化,基本达到吸附平衡。

吸附模型的有关参数如表2所示,HA&C300吸附ENR的拟一级动力学和拟二级动力学的 R^2 分别为0.977和0.981。拟二级动力学模型的 R^2 高于拟一级动力学的,并且拟二级动力学模型所得到的理论平衡吸附量 Q_e 相比于拟一级动力学方程更加接近于实验吸附量。因此,拟二级动力学方程更适合描述HA&C300对ENR的吸附,说明吸附过程以化学吸附为主^[33]。此外,拟二级动力学方程中,初始吸附速率由 $h(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}) = k_2 Q_e^2$ 计算。HA&C300吸附ENR有较高的 h 值,表明在吸附过程中 π - π EDA和氢键起到了重要作用^[34]。这是因为在较低温度下烧制的炭材料保留了丰富的官能团,并且通过磷酸改性后使得含氧官能团的数量和种类进一步增加,更有利于化学吸附的进行。而未改性前高温烧制的炭材料吸附效果较好,可能是由于高温烧制的炭材料有较大的比表面积和孔隙^[21],更有利于孔隙扩散进行。但图4和图5的结果表明,HA&C300吸附效果最好,这进一步证明了化学吸附在HA&C300吸附ENR过程中占主导地位。

运用颗粒内扩散模型对HA&C300吸附ENR进

行拟合如图9所示,可将吸附过程分为3个阶段,相关参数见表3。第一阶段为表面扩散阶段,此阶段HA&C300表面有较多的有效吸附位点,能够快速吸附ENR,使得吸附量迅速增加;第二阶段是颗粒内扩散阶段,斜率减小,吸附速率减小,ENR从液膜向复合材料微孔缓慢扩散;第三阶段是平衡阶段,颗粒内扩散速度非常慢。由颗粒内扩散模型拟合曲线可知,曲线第一阶段未经过原点,这表明吸附限速步骤不是受粒子内扩散的单一控制,而是由两个或两个以上的吸附步骤共同控制^[34]。

2.5 等温吸附

用Freundlich和Langmuir模型对实验结果进行拟合,公式分别为:

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

$$Q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (8)$$

式中: Q_e 和 Q_m 分别为吸附剂达到吸附平衡和最大时对ENR的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_0 和 C_e 分别为初始及平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K_L 为Langmuir常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; R_L 为平衡常数,判断反应是否可行; K_F 为Freundlich常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$ 。

图10为在不同温度条件下,HA&C300对ENR的

表2 拟一级和拟二级动力学方程相关拟合参数

Table 2 Fitting parameters of pseudo-first-order kinetics and pseudo-second-order kinetics model

吸附剂 Adsorbent	抗生素 Antibiotic	拟一级动力学 PF-order			拟二级动力学 PS-order			
		$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/h^{-1}	R^2	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	R^2	$h/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$
HA&C300	ENR	17.90	1.49	0.977	18.99	0.12	0.981	43.27

表3 颗粒内扩散模型相关拟合参数

Table 3 Fitting parameters of intra-particle diffusion model

第一阶段 First stage			第二阶段 Second stage			第三阶段 Third stage		
$K_{p1}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5})$	C_1	R_1^2	$K_{p2}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5})$	C_2	R_2^2	$K_{p3}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-0.5})$	C_3	R_3^2
12.11	0.837	0.998	0.835	15.73	0.763	0.469	16.17	0.963

表4 不同温度下HA&C300对ENR的Langmuir和Freundlich吸附等温线拟合参数

Table 4 Fitting parameters of Langmuir and Freundlich adsorption isotherms at different temperatures

温度 Temperature/K	Langmuir				Freundlich		
	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R_L	R^2	$K_F/[\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}]$	$1/n$	R^2
288	52.345	0.159	0.030 5~0.386 1	0.767	12.959	0.287	0.958
298	54.696	0.428	0.011 6~0.188 7	0.766	19.201	0.227	0.952
308	57.714	0.991	0.005 0~0.091 7	0.757	26.325	0.177	0.895

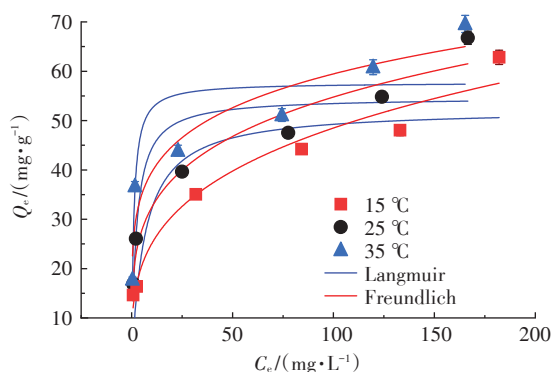


图10 不同温度下HA&C300吸附ENR的吸附等温线
Figure 10 Adsorption isotherm of ENR by HA&C300 under different temperatures

Langmuir 和 Freundlich 模型等温吸附线。从图中可以看出,HA&C300对ENR的平衡吸附量随着平衡浓度增加而增加,且温度升高有利于吸附进行。从表4可知,Freundlich模型的 R^2 均大于Langmuir模型,表明HA&C300对ENR的吸附过程更符合Freundlich模型,该过程发生在HA&C300的非均相表面上,涉及 π - π EDA和氢键作用^[19,35]。Freundlich模型常数 $1/n$ 均小于1,说明吸附过程容易发生,并且有利于进行。 R_L 是表征吸附剂亲和力的常数, $0 < R_L < 1$ 时有利于吸附^[36]。

2.6 吸附热力学

吸附热力学参数可以由公式(8)~公式(10)计算得到^[37]:

$$\Delta G = -RT \ln K_e \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

$$\ln K_e = \Delta S/R - \Delta H/(RT) \quad (10)$$

式中: ΔG 为吉布斯自由能变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔH 为焓变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS 为熵变, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为反应温度,K; K_e 为分布系数,为吸附质在固液两相中的分配系数,由 Q_e/C_e 计算得到。 ΔH 和 ΔS 可由 $\ln K_e$ 对 $1/T$ 方程的斜率和截距得到。具体热力学参数见表5。

表5 不同温度下HA&C300吸附ENR的吸附热力学参数
Table 5 Adsorption thermodynamic parameters of ENR by HA&C300 at different temperatures

温度 Temperature/K	$\Delta G/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
288	-6.697	30.642	0.129
298	-7.187		
308	-9.690		

由表5可知,在3组实验温度下, ΔG 的范围在 $-9.690 \sim -6.697 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,说明HA&C300吸附ENR的反应是自发进行的。并且随着温度升高, ΔG 减小,说明温度升高可以加快HA&C300对ENR的吸附。 ΔH 为正值,表明该反应是吸热反应,温度升高有利于反应进行。 $\Delta S > 0$,说明HA&C300吸附ENR是混乱度增加的过程。

3 结论

(1)磷酸改性能提升废白土炭复合材料对ENR的吸附效果,其中HA&C300吸附效果最佳,ENR最大吸附量达 $66.79 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2)改性后的材料HA&C300表面官能团数量和含氧官能团数量增加,使得材料表面的氢键和 π - π EDA作用增强;灰分减少,材料表面棒状结构显著增加。比表面积和总孔容分别为 $45.72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,分别是A&C300的1.54倍和1.59倍,为吸附ENR提供了更多吸附点位,有利于吸附进行;HA&C300比A&C300具有更高的疏水性,疏水作用在一定程度上可促进吸附。

(3)当ENR初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,HA&C300对ENR吸附的最佳参数为投加浓度 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 6,此时去除率最高达92.34%,是A&C300去除率的2倍。

(4)HA&C300对ENR的吸附过程符合拟二级动力学方程和Freundlich模型,吸附过程以化学吸附为主,为自发的吸热反应,吸附机制主要包括氢键、 π - π EDA、疏水作用和孔径填充。

参考文献:

- [1] ZHANG Q Q, YING G G, PAN C G, et al. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: Source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11):6772-6782.
- [2] HVISTENDAHL M. China takes aim at rampant antibiotic resistance[J]. *Science*, 2012, 336(6083):795.
- [3] 王吻, 张婧, 马秀兰, 等. 金属改性玉米秸秆生物质炭吸附恩诺沙星的机理研究[J]. 中国抗生素杂志, 2020, 45(6):577-583. WANG W, ZHANG J, MA X L, et al. Mechanism of adsorption of enrofloxacin by metal modified corn stalk biochar[J]. *Chinese Journal of Antibiotics*, 2020, 45(6):577-583.
- [4] 王吻, 马秀兰, 顾芳宁, 等. 生物质炭及草炭吸附模拟废水中恩诺沙星特性的研究[J]. 中国抗生素杂志, 2019, 44(7):880-886. WANG W, MA X L, GU F N, et al. Study on the characteristics of enrofloxacin in simulated wastewater by biomass carbon and peat[J]. *Chinese Journal of Antibiotics*, 2019, 44(7):880-886.
- [5] ZHANG H, LUO Y, WU L, et al. Residues and potential ecological

- risks of veterinary antibiotics in manures and composts associated with protected vegetable farming[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(8):5908-5918.
- [6] XIANG Y J, YANG X, XU Z Y, et al. Fabrication of sustainable manganese ferrite modified biochar from vinasse for enhanced adsorption of fluoroquinolone antibiotics: Effects and mechanisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 709:136079.
- [7] 赵晶, 毕春娟, 陈振楼, 等. 上海市崇明岛养殖场周边环境中氟喹诺酮类抗生素的含量特征[J]. *生态与农村环境学报*, 2017, 33(2): 120-126. ZHAO J, BI C J, CHEN Z L, et al. Contents of fluoroquinolone-type antibiotics in the surroundings of livestock farms in Chongming island of Shanghai[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2017, 33(2):120-126.
- [8] 高俊红, 王兆伟, 张涵瑜, 等. 兰州市污水处理厂中典型抗生素的污染特征研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(10):3765-3773. GAO J H, WANG Z W, ZHANG H Y, et al. Occurrence and the fate of typical antibiotics in sewage treatment plants in Lanzhou[J]. *Environmental Science*, 2016, 36(10):3765-3773.
- [9] XIAO Y, LYU H H, YANG C L, et al. Graphitic carbon nitride/biochar composite synthesized by a facile ball-milling method for the adsorption and photocatalytic degradation of enrofloxacin[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 103:93-107.
- [10] ZHAO J, LIANG G, ZHANG X, et al. Coating magnetic biochar with humic acid for high efficient removal of fluoroquinolone antibiotics in water[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 688:1205-1215.
- [11] TANG J, MU B, ZHENG M, et al. One-step calcination of the spent bleaching earth for the efficient removal of heavy metal ions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(6):1125-1135.
- [12] MANA M, OUALI M S, MENORVAL L, et al. Removal of lead from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2009, 307(1):9-16.
- [13] 陈兆辉. 基于废白土的炭材料制备及其去除水中Pb(II)的研究[D]. 郑州:河南工业大学, 2020:4-5. CHEN Z H. Preparation of carbon material based on spent bleaching earth and study of Pb(II) removal in water[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2020:4-5.
- [14] 任佩峰. 废白土中提取油脂及其综合利用[D]. 武汉:武汉工业学院, 2008:1-8. REN P F. Oil extracted from waste clay and its comprehensive utilization[D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2008:1-8.
- [15] LIU Y, CHEN Y, SHI Y, et al. Adsorption of toxic dye eosin Y from aqueous solution by clay/carbon composite derived from spent bleaching earth[J]. *Water Environment Research*, 2020, 47(7):4-9.
- [16] MERIKHY A, HEYDARI A, ESKANDARI H, et al. Carbonized spent bleaching earth as a low-cost adsorbent: A facile revalorization strategy via response surface methodology[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2020, 158:108167.
- [17] 陈瑶. 废白土炭基材料制备及其对水中有机污染物的去除研究[D]. 郑州:河南工业大学, 2020:1-10. CHEN Y. Study on the preparation of spent bleaching earth carbon-based materials and the removal of organic pollutants from aqueous solution[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2020:1-10.
- [18] 赵洁, 贺宇宏, 张晓明, 等. 酸碱改性对生物炭吸附Cr(VI)性能的影响[J]. *环境工程*, 2020, 38(6):28-34. ZHAO J, HE Y H, ZHANG X M, et al. Effect on Cr(VI) adsorption performance of acid-base modified biochar[J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(6):28-34.
- [19] CARABINEIRO S, THAVORN-AMORN SRI T, PEREIRA M, et al. Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials[J]. *Water Research*, 2011, 45(15):4583-4591.
- [20] ÖTKER H M, AKMEHMET I. Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 122(3):251-258.
- [21] 高凯芳, 简敏菲, 余厚平, 等. 裂解温度对稻秆与稻壳制备生物炭表面官能团的影响[J]. *环境化学*, 2016, 35(8):1663-1669. GAO K F, JIAN M F, YU H P, et al. Effects of pyrolysis temperatures on the biochars and its surface functional groups made from rice straw and rice husk[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(8):1663-1669.
- [22] LIAN F, SUN B, CHEN X, et al. Effect of humic acid(HA) on sulfonamide sorption by biochars[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 204:306-312.
- [23] 赵涛. 不同生物炭对水中磺胺类抗生素的吸附及机理研究[D]. 广州:华南农业大学, 2016:50-51. ZHAO T. Adsorption characteristics and mechanisms of sulfonamides in aquatic solutions by biochars derived from different biomass materials[D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2016:50-51.
- [24] PEI Z, LI L, SUN L, et al. Adsorption characteristics of 1, 2, 4-trichlorobenzene, 2, 4, 6-trichlorophenol, 2-naphthol and naphthalene on graphene and graphene oxide[J]. *Carbon*, 2013, 51(1):156-163.
- [25] 莫官海, 谢水波, 曾涛涛, 等. 污泥基生物炭处理酸性含U(VI)废水的效能与机理[J]. *化工学报*, 2020, 71(5):2352-2362. MO G H, XIE S B, ZENG T T, et al. The efficiency and mechanism of U(VI) removal from acidic wastewater by sewage sludge-derived biochar[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(5):2352-2362.
- [26] CHEN T, LING L, DENG S, et al. Sorption of tetracycline on H₃PO₄ modified biochar derived from rice straw and swine manure[J]. *Biore-source Technology*, 2018, 267:431-437.
- [27] PENG H, GAO P, CHU G, et al. Enhanced adsorption of Cu(II) and Cd(II) by phosphoric acid-modified biochars[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 229:846-853.
- [28] 李蕊宁. 改性马铃薯秸秆生物炭对水体中典型抗生素的吸附性能研究[D]. 兰州:兰州大学, 2018:13-20. LI R N. Study on the adsorptive performance of typical antibiotics from aqueous solution by modified biochars derived from potato straw[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018:13-20.
- [29] INYANG M, GAO B, ZIMMERMAN A, et al. Sorption and cosorption of lead and sulfa pyridine on carbon nanotube-modified biochars[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(3):1868-1876.
- [30] 李力, 陆宇超, 刘娅, 等. 玉米秸秆生物炭对Cd(II)的吸附机理研究[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(11):2277-2283. LI L, LU Y C, LIU Y, et al. Adsorption mechanisms of cadmium(II) on biochars

- derived from corn straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11):2277-2283.
- [31] WANG Y, LU J, WU J, et al. Adsorptive removal of fluoroquinolone antibiotics using bamboo biochar[J]. *Sustainability*, 2015, 7(9): 12947-12957.
- [32] KOŁODYŃSKA D, WNETRZAK R, LEAHY J J, et al. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197:295-305.
- [33] ZHANG Z Y, LAN H C, LIU H J, et al. Removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by amino-Fe(III) functionalized SBA15[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 471(5):133-138.
- [34] WANG F, SUN W L, PAN W Y, et al. Adsorption of sulfamethoxazole and 17 β -estradiol by carbon nanotubes/CoFe₂O₄ composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 274:17-29.
- [35] LIU W F, ZHANG J, ZHANG C L, et al. Sorption of norfloxacin by lotus stalk-based activated carbon and iron-doped activated alumina: Mechanisms, isotherms and kinetics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171:431-438.
- [36] 文晓凤, 杜春艳, 袁瀚宇, 等. 改性磁性纳米颗粒固定内生菌 *Bacillus nealsonii* 吸附废水中 Cd²⁺ 的特性研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(12):4376-4383. WEN X F, DU C Y, YUAN H Y, et al. Adsorption of Cd²⁺ in wastewater through modified magnetic nanoparticles immobilizing endogenous bacterium *Bacillus nealsonii*[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(12):4376-4383.
- [37] 窦继博. 基于多组分反应构建高效吸附材料及环境应用研究[D]. 西安:西北大学, 2019:31-32. DOU J B. Preparation of efficient adsorbent based on multicomponent reactions and its environmental application study[D]. Xi'an:Northwest University, 2019:31-32.