环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社

2020

Vol.41 No.3

第41卷 第3期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 41 卷　第 3 期
2020 年 3 月 15 日

目　次

Eco-Environmental Knowledge Web

环 境 科 学
Environmental Science

第41卷第3期 2020年3月
Vol.41,No.3 Mar.,2020

3种典型多孔高温改性固废材料对磺胺二甲嘧啶的吸附特性

王静[1,2],朱晓丽[1],韩自玉[2],胡健[2],秦之瑞[2],焦文涛[2*]
(1.西北大学城市与环境学院,西安 710127;2.中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室,北京 100085)

摘要:以畜禽粪便、农作物秸秆和采煤废弃物这3种典型多孔固体废料为原料,用低氧控温炭化法制成牛粪炭和秸秆炭以及用煅烧后的煤矸石炭对磺胺二甲嘧啶(SMZ)进行批处理吸附实验.通过吸附动力学和等温吸附平衡研究牛粪炭、秸秆炭和煤矸石炭对SMZ的吸附特性,并结合FE-SEM、FT-IR、Boehm滴定、BET及Zeta电位滴定分析表征手段探讨了其吸附机制.结果表明,3种炭材料对SMZ的吸附在24 h时基本达到平衡.3种炭材料对SMZ的吸附动力学均符合准二级动力学方程,R^2在0.996 8~0.999 9之间,吸附速率随着炭材料表面有效吸附位点的减少而减小.吸附过程主要由膜扩散、颗粒内扩散和平衡阶段这3个步骤组成,颗粒内扩散和膜扩散共同控制吸附速率.等温吸附数据更符合Freundlich模型,R^2在0.987 4~0.999 7之间,主要为物理吸附,是自发的放热反应.3种炭材料的最大吸附量依次为牛粪炭(19.64 $mg \cdot g^{-1}$)>煤矸石炭(12.06 $mg \cdot g^{-1}$)>秸秆炭(9.16 $mg \cdot g^{-1}$).SMZ在3种炭材料上的吸附机制主要有:分子间的氢键作用、多分子层的表面静电吸附作用和孔隙填充等.其中,静电吸附为主要吸附机制.牛粪炭吸附性能最佳可能是由于其具有较为丰富的含氧官能团、较多的负电荷和较大的比表面积和孔容.

关键词:高温改性;固废;吸附;磺胺二甲嘧啶;特性
中图分类号:X131 **文献标识码**:A **文章编号**:0250-3301(2020)03-1319-10 **DOI**:10.13227/j.hjkx.201908210

Adsorption Characteristics of Sulfamethazine on Three Typical Porous High-temperature Modified Solid Waste Materials

WANG Jing[1,2], ZHU Xiao-li[1], HAN Zi-yu[2], HU Jian[2], QIN Zhi-rui[2], JIAO Wen-tao[2*]
(1. College of Urban and Environmental Science, Northwest University, Xi'an 710127, China; 2. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Three typical porous solid wastes, including livestock manure, crop straw, and coal mining waste, were used as raw materials to prepare cattle manure charcoal, straw charcoal, and coal gangue charcoal by low-oxygen controlling temperature carbonization and calcination. Batch adsorption experiments of sulfamethazine (SMZ) in water were carried out. Adsorption kinetics and isothermal adsorption equilibrium were used to investigate the adsorption characteristics of SMZ on cattle dung charcoal, straw charcoal, and coal gangue charcoal, and the adsorption mechanism was discussed by means of field-electron scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectroscopy, Boehm titration, Brunauer-Emmett-Teller measurement, and zeta potentiometric titration. The results showed that the adsorption of SMZ on the three carbon materials reached equilibrium at 24 h. The adsorption kinetics of SMZ on three kinds of carbon materials agreed with the quasi-second-order kinetics equation. R^2 ranged from 0.996 8 to 0.999 9, and the adsorption rate decreased with the decrease in effective adsorption sites on the surface of carbon materials. The adsorption process mainly consists of three steps: membrane diffusion, intraparticle diffusion, and the equilibrium stage. Both intraparticle diffusion and membrane diffusion control the adsorption rate. Isothermal adsorption is more consistent with the Freundlich model. R^2 is between 0.987 4 and 0.999 7. It is mainly physical adsorption and spontaneous exothermic reaction. The maximum adsorption capacity of the three kinds of carbon materials was cattle dung carbon (19.64 $mg \cdot g^{-1}$) > coal gangue carbon (12.06 $mg \cdot g^{-1}$) > straw carbon (9.16 $mg \cdot g^{-1}$). The adsorption mechanism of SMZ on the three kinds of carbon materials mainly includes hydrogen bonding between molecules, surface electrostatic adsorption of multi-molecular layers, and pore filling. Of these, electrostatic adsorption is the main adsorption mechanism. The best adsorption performance of cattle manure charcoal may be due to its rich oxygen-containing functional groups, more negative charges, and larger specific surface area and pore volume.

Key words: high temperature modification; solid waste; adsorption; sulfamethazine; characteristics

近些年,抗生素在医疗卫生、畜禽养殖等领域的使用越来越普遍.由于其利用率低[1,2]以及污水处理厂对其处理能力有限[3]等原因,导致其最终流入环境,并随之引发一系列环境问题.在常用抗生素中,磺胺类抗生素吸附作用最弱、迁移性最强[4].磺胺二甲嘧啶(SMZ)在地表水、土壤和地下水中均有检出[5].我国部分流域地表水中检测到磺胺类抗生素的平均浓度为93.93 $ng \cdot L^{-1}$[6].成玉婷等[7]对广

收稿日期:2019-08-26;**修订日期**:2019-10-31
基金项目:国家自然科学基金项目(4187071625)
作者简介:王静(1994~),女,硕士研究生,主要研究方向为污染土壤修复,E-mail:jingw104@163.com
* 通信作者,E-mail:wtjiao@rcees.ac.cn

州市典型有机蔬菜基地土壤中 8 种磺胺类抗生素(SAs)的污染特征和风险水平进行了调查，分析表明 SAs 在土壤中检出率大于等于 94%，总含量为 0.73 ~ 973 $\mu g \cdot kg^{-1}$，生态风险评价显示磺胺二甲嘧啶风险最高，其次为磺胺嘧啶. 对一线城市地下水抗生素进行检测，发现磺胺类抗生素的检出率达 78.9%[8]. 因此，磺胺类抗生素污染物在环境中的高检出率问题已引起了广泛关注.

吸附法作为一种成本较低，无副产物且可回收再利用的方法，在阻控抗生素污染等方面有很大的应用潜力[9]. Zhang 等[10]研究了离子形态对磺胺甲恶唑在改性碳纳米管上吸附造成的影响，结果表明此吸附过程主要受静电作用、疏水性作用和氢键作用控制. Chen 等[11]研究了氧化石墨烯对水中磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole，SMX)的吸附，结果表明该材料对 SMX 的吸附主要受 π-π 电子供-受体作用的控制. 鲍晓磊等[12]利用一种新型磁性纳米复合材料对水中常见的磺胺类抗生素进行吸附，结果表明 15℃ 时的平衡吸附量在 68.9 $\mu g \cdot g^{-1}$ (磺胺二甲嘧啶) 和 99.6 $\mu g \cdot g^{-1}$ (磺胺甲二唑) 之间，氢键是 CoFeM48 表面官能团和磺胺之间的一个主要作用力，分子筛外壳有序的二氧化硅结构和磺胺之间的 π-π 电子共轭作用也可能促进两者之间的吸附. Wang 等[13]用磁性离子交换树脂对磺胺甲恶唑进行了去除研究. 结果表明，该树脂对磺胺甲恶唑的最大吸附容量可达到 789.32 $\mu g \cdot mL^{-1}$，主要通过阴离子交换进行吸附. 以上研究均表明吸附法对抗生素有良好的去除效果，吸附剂的选择是成功阻控抗生素的关键. 我国是一个农业大国，如果抗生素吸附剂的制备建立在以废弃资源循环利用的基础之上，那么找到一种来源广泛、价格低廉且吸附效果相对较好的废弃资源作为吸附剂就会显得尤为重要. 如此，不仅能从根本上解决资源浪费问题，还能实现有效避免环境污染的目标.

畜禽粪便、农作物秸秆及煤矸石废料来源广泛，因其处理不当和无组织堆放占用了大量土地资源，对生态环境造成了不良影响[14,15]. 但对其进行高温改性后不仅可以减少土地资源的无效利用问题还可以对环境产生一系列积极效应. 例如：经畜禽粪便热解后得到的畜禽粪便基炭由于其灰分含量高，对酸性土壤具有石灰效应[16]以及原料中营养物质丰富[17,18]等特点，可以直接作为生物肥料从而有效减小环境风险. 秸秆炭电荷密度高、孔隙度发达，对无机离子和极性、非极性化合物有较强的吸附性[19]，并且含有较高的固定碳，稳定性较强[20,21]. 将秸秆炭添加到土壤中既利于改善土壤结构和持水性，又可降低肥料养分流失[22]. 煤矸石经煅烧后其表面和内部形成大量微孔，比表面积增大且结构呈疏松状态，有较好的吸附和离子交换性能[23]，可作为资源丰富且价格低廉的吸附剂. 目前，有很多关于畜禽粪便基炭、秸秆炭对水中氨氮[24]、土壤中石油烃[25]及重金属的吸附[26]及煤矸石炭对生活污水中磷等污染物的吸附研究[27]，但关于这 3 种炭材料对于一些新型污染物如磺胺类抗生素的吸附特性研究十分有限，且吸附机制有待进一步明确.

综上，本文以“以废治污”为指导，利用畜禽粪便、农作物秸秆及采煤废弃物制备了 3 种典型多孔高温改性固废炭材料，并通过批处理吸附实验研究了它们对磺胺二甲嘧啶的吸附特性，同时结合场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、Boehm 滴定法、比表面积分析(BET)和 Zeta 电位滴定分析探讨了吸附机制，以期为畜禽粪便基、木质基及煤基炭对磺胺类抗生素的吸附提供理论依据，对促进废弃资源循环利用和环境的可持续发展具有十分重要的意义.

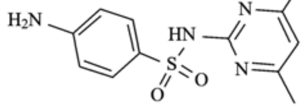
1 材料与方法

1.1 实验材料

磺胺二甲嘧啶(SMZ，纯度 99%)、甲醇(色谱纯)及甲酸(色谱纯)购自北京金博瑞祺科技发展有限公司. 其余盐酸、氢氧化钠等化学品均为分析纯，所有溶液均用超纯水制备. 磺胺二甲嘧啶基本性质见表 1.

表 1 磺胺二甲嘧啶基本性质

Table 1 Basic properties of sulfamethazine

化学式	$C_{12}H_{14}N_4O_2S$
摩尔质量/$g \cdot mol^{-1}$	278.33
结构式	
解离常数(pK_a)	pK_{a1} = 2.6；pK_{a2} = 7.7[28,29]
溶解度/$g \cdot L^{-1}$	1.5(29℃)

1.2 实验方法

1.2.1 炭材料的制备

根据前期探索实验得到牛粪炭、秸秆炭和煤矸石炭的 pH 值分别为 10.8(±0.1)、9.9(±0.1)和 7.5(±0.1)，均呈碱性，经检测其本身均不含抗生素. 有研究表明，在 600℃ 的热解条件下有利于牛粪炭孔隙的形成、微孔数量增多、比表面积和孔容变大，其碘吸附值和亚甲基蓝吸附值最大[30]. 在 500℃ 热解温度下制备的秸秆生物炭表面含有一定数量的羧基等含氧官能团，内部含有丰富的中孔及

大孔等孔隙结构，具有很好地吸附性能[31]. 前期探索实验表明，煤矸石煅烧温度在 300 ~ 500℃之间对抗生素的吸附效果差异较小，故选择 300℃作为煤矸石的煅烧温度. 因此，分别选取 600、500 和 300℃为 3 种炭材料的热解温度.

牛粪炭和秸秆炭分别由牛粪（购于北京某奶牛养殖基地）和茄子秸秆（购于北京市某农村）经清洗干燥后利用低氧控温炭化法在马弗炉中（炭化温度分别为 600℃和 500℃）炭化 2 h 得到. 煤矸石炭由煤矸石废料在 300℃的温度下煅烧 2 h 得到. 所有炭材料均研磨过 100 目筛，储存于干燥器中备用.

1.2.2　炭材料的表征

用场发射扫描电子显微镜（SU-8020，日立，日本）在 10.0 kW 加速功率和 10 mm 工作距离以及高真空模式下，观测用金膜覆盖后炭材料的性状和表面特征. 使用傅立叶变换红外光谱仪（Nicolet 8700，Thermo Fisher Scientific，America）记录样品的傅立叶变换红外光谱，使用 KBr 颗粒在 4 000 ~ 500 cm^{-1} 范围内. 炭材料的 Boehm 滴定分析：根据酸或碱的消耗量来计算不同种类官能团数量. $NaOC_2H_5$ 可以中和所有的酸性基团；由 HCl 与炭材料反应的量来计算表面碱性基团的量；Na_2CO_3 中和羧基和内酯基；$NaHCO_3$ 仅中和羧基；NaOH 可以中和羧基、内酯基和酚羟基. 用全自动比表面积及微孔物理吸附仪（ASAP2460，麦克默瑞提克，美国）进行比表面积、孔径及孔容的估算. 用 Zeta 电位分析仪（ZS90，马尔文，英国）对炭材料表面电位进行分析.

1.2.3　吸附实验

由表 1 可知，磺胺二甲嘧啶（SMZ）的解离常数为 $pK_{a1} = 2.6$，$pK_{a2} = 7.7$. 有研究表明，SMZ 的 3 种离子形态在吸附剂中吸附能力排序为：阳离子形态 > 中性分子形态 > 阴离子形态[32~34]. 当 pH ≤ 7.7 时，SMZ 的部分氨基会结合 H^+ 以阳离子形态存在. 但当 pH 值过低时，过多的 H^+ 会在炭材料表面竞争吸附位点，反而会降低 SMZ 的吸附效果. 为提高吸附效果和避免 H^+ 竞争吸附位点，因此设置反应体系 pH 为 4（±0.1），使 SMZ 主要以阳离子形态存在.

吸附动力学：在 50 mL 聚四氟乙烯离心管中，加入 10 mL 浓度为 10 $mg \cdot L^{-1}$ 的 SMZ 溶液，再分别加入 0.05 g 炭材料. 将离心管放入摇床（25℃，180 $r \cdot min^{-1}$）恒温振摇，在预设时间点分别取样并离心 15 min（3 500 $r \cdot min^{-1}$），取上清液过 0.22 μm 针头滤膜于 2 mL 进样瓶，待测. 等温吸附：设置 SMZ 溶液的浓度为 5、10、15、20 和 25 $mg \cdot L^{-1}$，分别与炭材料在 15、25 和 35℃的条件下振摇 24 h 至吸附平衡，其余条件同吸附动力学实验. 以上处理均做 3 个重复，未含目标抗生素的处理作为空白，未含生物质炭的处理作为对照.

1.2.4　抗生素分析检测方法

抗生素浓度采用高效液相色谱检测（仪器型号：ACQUITY UPLC，Waters，美国），仪器参数为：流动相为甲醇（A）和 0.1% 甲酸（B）（体积比 = 25/75），流速 0.8 $mL \cdot min^{-1}$；色谱柱：Eclipse plus C18 色谱柱（4.6 mm × 150 mm）；柱温：30℃；UV 检测波长：270 nm；进样量：20 μL（针清洗后进样，用甲醇洗针）.

1.2.5　数据处理

实验数据处理所用公式见表 2.

表 2　数据处理涉及的公式

Table 2　Formulas for data processing

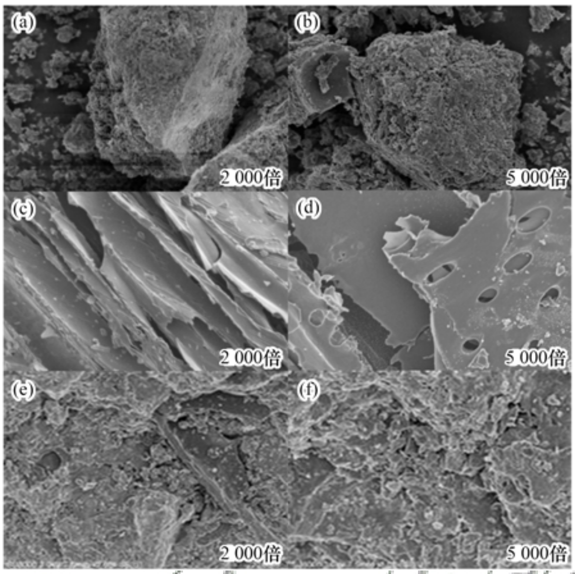
类型	公式
吸附动力学	准一级动力学方程：$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$ 准二级动力学方程：$t/Q_t = 1/(k_2 \times Q_e^2) + t/Q_e$ 颗粒内扩散：$q_t = K_3 t^{1/2} + C$ 液膜扩散：$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -K_4 t + A$
等温吸附	标准偏差：$\Delta q = 100\sqrt{\frac{\sum[(Q_e - Q_{e,cal})/Q_e]^2}{N-1}}$ Freundlich 模型：$\ln Q_e = \ln K_F + 1/n \ln c_e$ Langmuir 模型：$c_e/Q_e = c_e/Q_m + 1/(K_L \times Q_m)$
热力学	$K_d = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \times \frac{V}{m} \times 1\,000$；$\Delta G^\theta = -RT \ln K^\theta$；$\ln K_d = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{RT}$； 式中，$K_d$ 为分配系数，$mL \cdot g^{-1}$；c_0 为初始浓度，$mg \cdot L^{-1}$；c_e 为平衡浓度，$mg \cdot L^{-1}$；V 为溶液体积，L；m 为吸附剂质量，g；R 为理想气体常数，8.314 $J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$；$T$ 为热力学温度，K；以 $\ln K_d$ 对 $1/T$ 作图，根据线性回归分析得到的截距和斜率的数值可分别算出 ΔS^θ 和 ΔH^θ 的值

2　结果与分析

2.1　3 种炭材料的形貌结构分析

2.1.1　3 种炭材料表面物理结构分析

牛粪炭、秸秆炭和煤矸石炭的扫描电镜图像如图 1 所示.



(a)、(b)牛粪炭；(c)、(d)秸秆炭；(e)、(f)煤矸石炭

图 1　3 种炭材料的扫描电镜图像

Fig. 1　Scanning electron micrographs of the three carbon materials

图 1(a)和 1(b)表面粗糙不平，结构疏松，表面含有孔状结构. 图 1(c)和 1(d)表面有排列紧密的管状结构，且在5 000倍下能看到许多不规则孔. 生物炭在高温环境下均显现出多孔或管状结构，并且有明显分层现象，这是由于生物质热解过程中有机质分解，在纤维素、木质素框架结构中留下很多孔，造成生物质炭具有多孔结构[35]. 图 1(e)和 1(f)表面有较多褶皱，呈多层结构，这是由于煅烧后的煤矸石结构疏松，内部形成微孔，有较好的吸附和离子交换性能[23]. 3 种炭材料表面的多孔及层状结构可有效促进其对抗生素的吸附.

2.1.2　3 种炭材料表面官能团分析

由 3 种炭材料对 SMZ 吸附前后的红外谱图(图 2)可知，3 种炭材料在1 000 cm^{-1}附近都有吸收峰，此处为羟基、酯和醚中 C—O 伸缩振动[36]. 牛粪炭和秸秆炭分别在1 596 cm^{-1}和1 749 cm^{-1}处有吸收峰，这是由于芳香环结构上 C ═C 双键和羰基中 C ═O双键的伸缩振动[36]. 牛粪炭在3 224 cm^{-1}处存在宽吸收峰，为羧基和酚羟基中 O—H 的伸缩振动. 煤矸石炭在3 650 cm^{-1}处出现吸收峰，为自由羟基 O—H 的伸缩振动. 与牛粪炭相比，秸秆炭和煤矸石炭在1 465 ~ 1 340 cm^{-1}和3 000 ~ 2 850 cm^{-1}均未出现吸收峰，表明有活性的 C—H 键可能是影响吸附的关键因素之一. 综上，影响 3 种炭材料对 SMZ 吸附效果的官能团主要有：C—O、C ═C、C ═O、—OH 和 C—H 等. 牛粪炭表面有较多的官能团，这可能是牛粪炭吸附效果较好的原因之一.

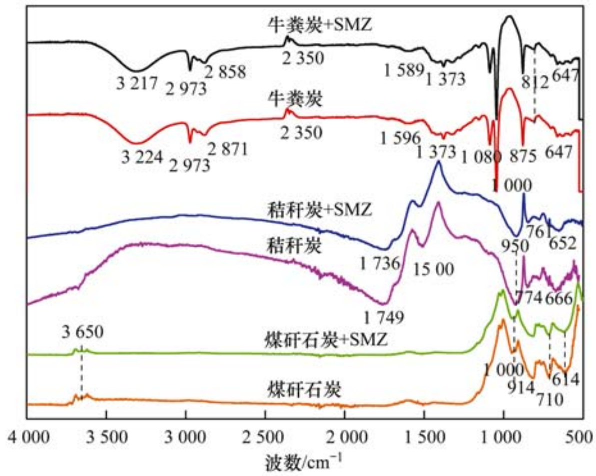
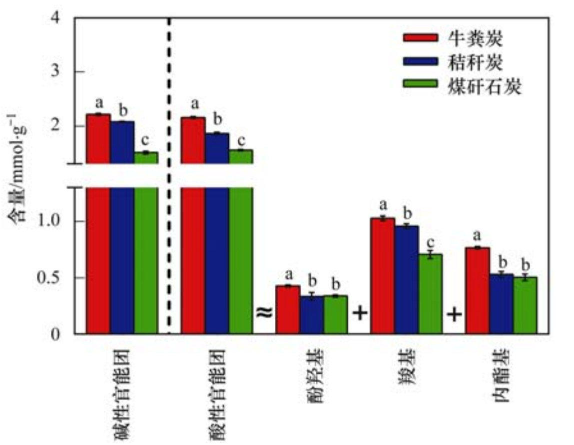


图 2　3 种炭材料对 SMZ 吸附前后的傅里叶红外光谱图

Fig. 2　Fourier transform infrared spectra of the three carbon materials before and after SMZ adsorption

2.1.3　3 种炭材料 Boehm 滴定分析

对 3 种炭材料表面官能团进行 Boehm 滴定分析，计算得到相应官能团数量，如图 3 所示. 从中可知，炭材料表面的碱性官能团和酸性官能团数量相近. 酸性官能团含量约为酚羟基、羧基和内酯基含量总和. 牛粪炭的酸性官能团含量最高，易与极性相对较强的 SMZ 通过化学键力而发生表面化学吸附[37]，表明酸性官能团含量可能对 SMZ 在炭材料上的吸附有较大影响. 由显著性差异分析结果可知，牛粪炭的 3 种基团(酚羟基、羧基和内酯基)与秸秆炭和煤矸石炭均呈显著性差异. 秸秆炭和煤矸石炭只有羧基呈显著性差异，且秸秆炭的羧基含量大于



不同小写字母表示不同炭材料上官能团的差异显著性($P < 0.05$)

图 3　3 种炭材料表面官能团数量

Fig. 3　Number of surface functional groups on the three carbon materials

煤矸石炭，与吸附结果相反，表明在此吸附过程中除了羧基含量，可能还有其他更主要的因素（比表面积、孔容和表面电位等）影响吸附.

2.1.4　3 种炭材料比表面积、孔径和孔容分析

比表面积、孔容和孔径是影响生物炭吸附性能的关键因素[38]. 由表 3 可知，3 种炭材料的比表面积和总孔容从大到小排序为牛粪炭（26.29 $m^2 \cdot g^{-1}$；33.17 × 10^{-3} $cm^3 \cdot g^{-1}$）> 煤矸石炭（8.27 $m^2 \cdot g^{-1}$；4.95 × 10^{-3} $cm^3 \cdot g^{-1}$）> 秸秆炭（3.34 $m^2 \cdot g^{-1}$；2.64 × 10^{-3} $cm^3 \cdot g^{-1}$），与其平衡吸附量的排序相同，表明炭材料的吸附量与其比表面积和总孔容成正相关关系；三者的平均孔径 r 分别为 34.13、45.27 和 50.60 nm.

表 3　炭材料的比表面积、总孔容及平均孔径

Table 3　Specific surface area, total pore volume and average pore size of the carbon materials

吸附剂	比表面积 /$m^2 \cdot g^{-1}$	总孔容 /$cm^3 \cdot g^{-1}$	平均孔径 r /nm
牛粪炭	26.29	33.17 × 10^{-3}	34.13
秸秆炭	3.34	2.64 × 10^{-3}	45.27
煤矸石炭	8.27	4.95 × 10^{-3}	50.60

由图 4 的孔径分布曲线可知，牛粪炭的中孔集中在 20 ~ 27 nm 范围内；秸秆炭的中孔峰型不明显；煤矸石炭的中孔分布段较宽，分别在 17 ~ 20nm 和 25 ~ 33 nm 处有一定数量的孔. 由于 3 种炭材料在 20 ~ 30 nm 范围内的孔数量排序与吸附量排序相同，均为牛粪炭 > 煤矸石炭 > 秸秆炭（由峰高决定），因此推测 20 ~ 30 nm 范围内的孔可能会对 SMZ 有较好的吸附效果. 此外，观察到 3 种炭材料的比表面积相对较小，可能除了原材料本身性质差异外，还有炭化时间较长导致热解过于充分等原因. 通过添加化学活化剂[39]和负载改性[40,41]等方法增大其比表面积可能有利于提高其吸附能力，活化后的炭材料对抗生素的吸附效果有待进一步研究探讨.

2.1.5　3 种炭材料 Zeta 电位滴定分析

对 3 种炭材料进行 Zeta 电位测量，分析其表面电荷信息. 牛粪炭、秸秆炭和煤矸石炭表面电荷都呈负值，且依次为（−12.6 ± 0.29）、（−7.8 ± 1.13）和（−8.64 ± 0.41）mV. 3 种炭材料的表面负电荷量较大，为其以静电吸附形式吸附 SMZ 提供了较大的可能. 牛粪炭表面所带负电荷最多，其次为煤矸石炭和秸秆炭. 煤矸石炭表面所带负电荷多于秸秆炭，是由于其主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 等氧化物[42]，所含矿物质常以高岭石的形式存在，而高岭土表面主要是负电荷. 由此表明，炭材料表面所带负电荷可影响 SMZ 在炭材料上吸附效果. 牛粪炭表面有较多的负电荷可能是其吸附效果最好的原因之一.

2.2　吸附动力学研究

准一级、准二级动力学模型对吸附数据的拟合以及牛粪炭、秸秆炭和煤矸石炭对 SMZ 的吸附量随时间的变化过程见图 5. 从中可知，SMZ 在 3 种炭材料上吸附量在 1 h 内呈现快速增大，而后缓慢增加最后趋于稳定. 3 种炭材料对 SMZ 的吸附在 24 h 时达到平衡. 采用准一级动力学、准二级动力学模型对吸附动力学的数据结果进行拟合，结果见表 4. 从中可知，准一级动力学方程的 R^2 在 0.233 9 ~ 0.848 9 之间，准二级动力学方程的 R^2 在 0.996 8 ~ 0.999 9 之间. 在此基础上采用归一化标准偏差 Δq 进一步验证. Δq 的值越小，表明理论数据与实际数据偏差越小. 准二级动力学方程的标准偏差 Δq（%）远小于准一级动力学，且远低于 1%，表明准二级动力学方程能更好地对该吸附过程进行拟合，3 种炭材料对 SMZ 的吸附速率与炭材料上吸附活性点位的平方成线性关系，吸附速率随着炭材料表面有效吸附位点的减少而减小[43]. 3 种炭材料对 SMZ 的平衡吸附量的排序为：牛粪炭（2.26 $mg \cdot g^{-1}$）>

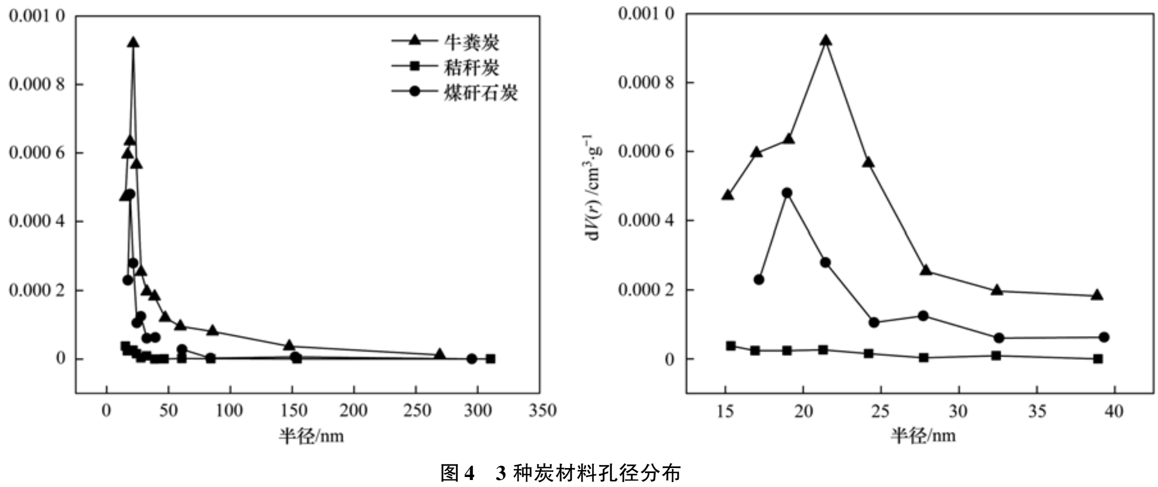


图 4　3 种炭材料孔径分布

Fig. 4　Aperture distribution of the three carbon materials

表 4 炭材料对 SMZ 的拟一级、拟二级动力学模型参数

Table 4 Quasi-first-order and quasi-second-order kinetic model parameters of SMZ for carbon materials

吸附剂	准一级动力学方程					准二级动力学方程			
	q_e /mg·g^{-1}	$q_{e,cal}$ /mg·g^{-1}	K_1	R_1^2	Δq_1/%	q_e /mg·g^{-1}	K_2	R_2^2	Δq_2/%
牛粪炭	2.26	0.522	0.41	0.6527	53.69	2.169	5.38	0.9999	0.017
秸秆炭	1.66	0.648	0.11	0.8489	43.27	1.669	1.11	0.9988	0.008
煤矸石炭	2.07	0.363	0.07	0.2339	57.99	2.003	0.89	0.9968	0.509

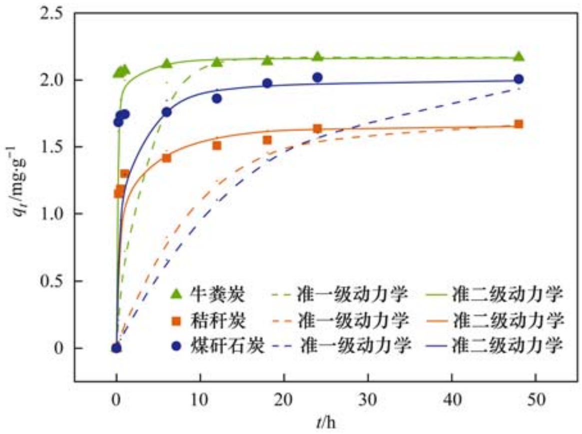


图 5 准一级动力学和准二级动力学模型对 SMZ 在 3 种炭材料上吸附过程的拟合

Fig. 5 Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics for adsorption of SMZ on carbon materials at 25℃

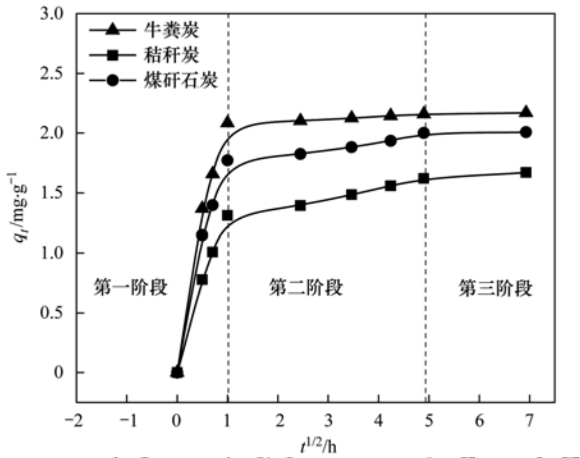


图 6 颗粒内扩散模型拟合

Fig. 6 Fitting chart of intraparticle diffusion model

煤矸石炭(2.07 mg·g^{-1}) > 秸秆炭(1.76 mg·g^{-1}).

为研究 3 种炭材料对 SMZ 吸附速率、吸附机制和传质现象等方面的信息,采用颗粒内扩散及液膜扩散模型对吸附动力学的数据结果进行拟合,颗粒内扩散模型拟合见图 6. 从中可知,图形中的曲线未过原点且呈多线性,表明在吸附过程中有两个或多个步骤发生. 吸附过程根据斜率由大到小变化分为 3 个阶段. 第一阶段斜率较大是由于吸附剂外表面可以利用的吸附位点与水溶液中抗生素分子易于接触,属于外表面吸附或瞬时吸附,主要代表膜扩散[44]. 表 5 为颗粒内扩散和膜扩散的相关参数,其中由液膜扩散模型的 K_4 值可知,第一阶段中吸附速率排序为牛粪炭 > 煤矸石炭 > 秸秆炭,与吸附量的排序相同,说明吸附初始阶段牛粪炭表面具有更多可利用的吸附位点. 第二阶段斜率变小,吸附在吸附剂孔内发生,代表颗粒内扩散[44]. 根据表 5 颗粒内扩散模型中的 K_3 值可知,此阶段吸附速率排序为秸秆炭 > 煤矸石炭 > 牛粪炭,与第一阶段恰好相反. 由此表明,吸附位点的数量可能是引起 3 种炭材料吸附性能差异的主要原因之一. 第三阶段是平衡阶段[44].

表 5 炭材料对 SMZ 的颗粒内扩散和液膜扩散模型参数

Table 5 Model parameters of intragranular diffusion and liquid film diffusion of SMZ by carbon materials

吸附剂	颗粒内扩散			液膜扩散		
	K_3	R_3^2	C	K_4	R_4^2	A
牛粪炭	0.02	0.9149	2.05	0.021	0.8035	-1.45
秸秆炭	0.08	0.9205	1.17	0.002	0.6250	-1.60
煤矸石炭	0.05	0.7008	1.67	0.012	0.6366	-2.16

2.3 等温吸附分析

采用 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型对 3 种炭材料在 15、25 和 35℃下的等温吸附数据进行拟合,见图 7. 从中可知,Freundlich 和 Langmuir 模型均能较好地对 SMZ 在 3 种炭材料上的吸附进行拟合,Freundlich 模型相对更符合此吸附数据. 平衡吸附量跟反应温度呈负相关关系,说明升高温度不利于反应进行. 因此,最大吸附量根据反应温度为 15℃时的吸附数据确定. 表 6 为 15℃下 SMZ 的 Freundlich 和 Langmuir 模型拟合特征参数. 从中可知,Freundlich 模型的 R^2 值在0.9933 ~ 0.9992之间,均大于 Langmuir 模型的 R^2 值,表明 Freundlich 模型更符合本研究的吸附过程,该吸附是多分子层吸附,吸附量会随着 SMZ 浓度的增加而不断增加[34]. Freundlich 模型的 $1/n$ 值均小于 1,表明 SMZ 在吸附剂上的吸附容易进行[45]. 牛粪炭、秸秆炭和煤矸石炭对 SMZ 的最大吸附量分别为:19.64、9.16 和 12.06 mg·g^{-1}.

2.4 吸附热力学分析

通过对吸附后的数据进行吉布斯自由能变化(ΔG^{θ})、焓变(ΔH^{θ})和熵变(ΔS^{θ})计算,相关公式见

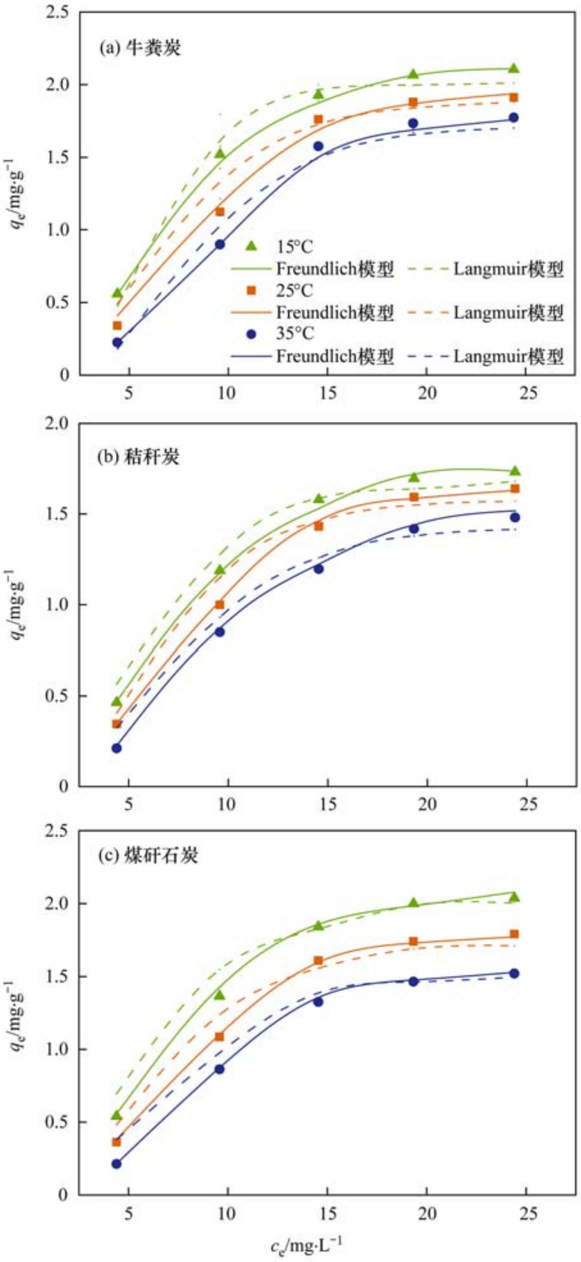


图 7　Freundlich 和 Langmuir 等温吸附模型在 15、25 和 35℃下对 SMZ 在 3 种炭材料上吸附过程的拟合

Fig. 7　Freundlich and Langmuir isotherms for adsorption of SMZ on carbon materials at 15, 25, and 35℃

表 2,并以此来判断吸附过程中的方向和驱动力[30,46]. 相关热力学参数见表 7.

由表 7 可知, 3 种炭材料对 SMZ 的吸附反应的 ΔG^{θ} 均为负值,且均在 $-20 \sim 0$ kJ·mol^{-1}范围内,表明吸附反应自发进行,静电引力作用与孔隙填充是该反应的主要吸附机制,该吸附主要为非专性吸附[47,48]. 3 种炭材料对 SMZ 吸附的 ΔH^{θ} 为负值,表明该吸附过程是放热反应. 3 种炭材料对 SMZ 吸附的 ΔS^{θ} 值均为负值,该吸附过程为熵减的自发反应过程.

3　3 种炭材料对磺胺二甲嘧啶的吸附机制讨论

红外光谱图显示,在吸附 SMZ 后吸收峰均有不同程度的偏移,表明含氧官能团在吸附过程中发挥着重要作用[49]. 在吸附 SMZ 后分别偏移至1 589 cm^{-1}和1 736 cm^{-1},表明炭材料表面存在羧基可能与 SMZ 上的氨基发生酸碱反应从而形成离子键[50]. 吸附 SMZ 后,偏移至3 217 cm^{-1},表明牛粪炭表面含有羟基能与 SMZ 中的苯环形成氢键[36,51,52]. 此外,Boehm 滴定分析显示, 3 种炭材料中的酚羟基含量相对其他两种官能团较小,且秸秆炭和煤矸石炭的羟基含量无显著差异,与其吸附能力不同步,表明由羟基形成的氢键作用不是该吸附的主要机制. 由比表面积、孔径和孔容分析可知, 3 种炭材料的比表面积和总孔容的排序与其吸附量的排序相同,表明该吸附过程中存在孔隙填充作用. 然而,三者吸附量的差异明显小于其比表面积和总孔容的差异,表明孔隙填充作用不是影响该吸附过程的最主要因素. Zeta 电位滴定分析中显示 3 种炭材料表面均带负电荷,且电荷量为牛粪炭 > 煤矸石炭 > 秸秆炭,与吸附能力同步. SMZ 中含有氨基,其解离常数为 2.6 和 7.7[28, 29],见表 1. 当 pH 值接近 2.6 时,SMZ 的氨基基团会与 H^+ 结合,主要呈现阳离子状态,有利于被表面带负电荷的炭材料由于静电作用而被吸

表 6　炭材料对 SMZ 的 Freundlich 和 Langmuir 模型参数

Table 6　Freundlich and Langmuir model parameters of SMZ for carbon materials

吸附剂	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	$1/n$	K_F	R_1^2	q_m/mg·g^{-1}	K_L	R_2^2
牛粪炭	0.689	0.420	0.999 2	19.64	0.095	0.694 6
秸秆炭	0.899	0.141	0.998 2	9.16	0.010	0.893 4
煤矸石炭	0.849	0.240	0.993 3	12.06	0.001	0.650 3

表 7　3 种炭材料吸附 SMZ 的相关热力学参数

Table 7　Relevant thermodynamic parameters of SMZ adsorption by the three carbon materials

吸附剂	ΔG^{θ}/kJ·mol^{-1}			ΔH^{θ} /kJ·mol^{-1}	ΔS^{θ} /J·(mol·K)$^{-1}$
	15℃	25℃	35℃		
牛粪炭	-14.25	-13.69	-13.01	-30.71	-6.97
秸秆炭	-12.64	-11.91	-11.32	-29.86	-7.33
煤矸石炭	-13.42	-12.61	-12.04	-30.99	-7.48

附[53]. 由此可知,静电作用是该吸附过程的主要机制.

4 结论

(1)吸附动力学实验结果表明:拟二级动力学模型可以对吸附过程进行很好地拟合,吸附速度由液膜扩散和颗粒内扩散共同控制. 等温吸附实验结果表明:3 种炭材料对抗生素的吸附均符合 Freundlich 和 Langmuir 等温模型,相比之下更符合 Freundlich 模型. 最大吸附量顺序为:牛粪炭 > 煤矸石炭 > 秸秆炭. 热力学分析表明该吸附反应是自发放热的过程.

(2)SMZ 在 3 种炭材料上的吸附机制主要有:① 分子间的氢键作用; ② 多分子层的表面静电吸附作用; ③ 孔隙填充作用. 其中,静电作用为主要的吸附机制,其次为孔隙填充和氢键作用. 牛粪炭对 SMZ 的吸附量最高主要原因是其拥有较丰富的含氧官能团、较多的负电荷以及较大的比表面积和孔容.

参考文献:

[1] Chen Q W, Guo X, Hua G F, *et al*. Migration and degradation of swine farm tetracyclines at the river catchment scale: can the multi-pond system mitigate pollution risk to receiving rivers? [J]. Environmental Pollution, 2017, **220**: 1301-1310.

[2] Chen Y, Zhou J L, Cheng L, *et al*. Sediment and salinity effects on the bioaccumulation of sulfamethoxazole in zebrafish (*Danio rerio*)[J]. Chemosphere, 2017, **180**: 467-475.

[3] Verlicchi P, Al Aukidy M, Zambello E. What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? —An overview and a discussion on perspectives[J]. Science of the Total Environment, 2015, **514**: 467-491.

[4] Dong S N, Gao B, Sun Y Y, *et al*. Transport of sulfacetamide and levofloxacin in granular porous media under various conditions: experimental observations and model simulations[J]. Science of the Total Environment, 2016, **573**: 1630-1637.

[5] Ashfaq M, Li Y, Wang Y W, *et al*. Occurrence, fate, and mass balance of different classes of pharmaceuticals and personal care products in an anaerobic-anoxic-oxic wastewater treatment plant in Xiamen, China[J]. Water Research, 2017, **123**: 655-667.

[6] 张晓娇, 柏杨巍, 张远, 等. 辽河流域地表水中典型抗生素污染特征及生态风险评估[J]. 环境科学, 2017, **38**(11): 4553-4561.
Zhang X J, Bai Y W, Zhang Y, *et al*. Occurrence, distribution, and ecological risk of antibiotics in surface water in the Liaohe River Basin, China[J]. Environmental Science, 2017, **38**(11): 4553-4561.

[7] 成玉婷, 吴小莲, 向垒, 等. 广州市典型有机蔬菜基地土壤中磺胺类抗生素污染特征及风险评价[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(3): 1154-1161.
Cheng Y T, Wu X L, Xiang L, *et al*. Distribution and risk assessment of sulfonamide antibiotics in soil from organic vegetable farms in Guangzhou [J]. China Environmental Science, 2017, **37**(3): 1154-1161.

[8] 陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 等. 北京市地下水中典型抗生素分布特征与潜在风险[J]. 环境科学, 2017, **38**(12): 5074-5080.
Chen W P, Peng C W, Yang Y, *et al*. Distribution characteristics and risk analysis of antibiotic in the groundwater in Beijing[J]. Environmental Science, 2017, **38**(12): 5074-5080.

[9] Shimabuku K K, Kearns J P, Martinez J E, *et al*. Biochar sorbents for sulfamethoxazole removal from surface water, stormwater, and wastewater effluent[J]. Water Research, 2016, **96**: 236-245.

[10] 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**: 103-112.

[11] Chen H, Gao B, Li H. Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **282**: 201-207.

[12] 鲍晓磊, 强志民, 贲伟伟, 等. 磁性纳米复合材料 CoFeM48 对水中磺胺类抗生素的吸附去除研究[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(2): 401-407.
Bao X L, Qiang Z M, Ben W W, *et al*. Adsorptive removal of sulfonamides from water by magnetic nanocomposite CoFeM48 [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, **33**(2): 401-407.

[13] Wang T Y, Pan X, Ben W W, *et al*. Adsorptive removal of antibiotics from water using magnetic ion exchange resin[J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, **52**: 111-117.

[14] 冒海燕, 黄润州, 杨蕊, 等. 秸秆焚烧: 秋收季节"狼烟"又起[J]. 生态经济, 2014, **30**(11): 6-9.

[15] 雷建红. 煤矸石的污染危害与综合利用分析[J]. 能源与节能, 2017, (4): 90-91, 147.
Lei J H. Analysis of pollution hazards and comprehensive utilization of coal gangue[J]. Energy and Energy Conservation, 2017, (4): 90-91, 147.

[16] Subedi R, Taupe N, Ikoyi I, *et al*. Chemically and biologically-mediated fertilizing value of manure-derived biochar[J]. Science of The Total Environment, 2016, **550**: 924-933.

[17] Singh B, Singh B P, Cowie A L. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment[J]. Australian Journal of Soil Research, 2010, **48**(7): 516-525.

[18] Cantrell K B, Hunt P G, Uchimiya M, *et al*. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar[J]. Bioresource Technology, 2012, **107**: 419-428.

[19] Ghani W A W A K, Mohd A, da Silva G, *et al*. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: chemical and physical characterization[J]. Industrial Crops and Products, 2013, **44**: 18-24.

[20] Klasson K T. Biochar characterization and a method for estimating biochar quality from proximate analysis results[J]. Biomass and Bioenergy, 2017, **96**: 50-58.

[21] Wu M X, Yang M, Han X G, *et al*. Highly stable rice-straw-derived charcoal in 3700-year-old ancient paddy soil: evidence for an effective pathway toward carbon sequestration[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(2): 1007-1014.

[22] 李明, 李忠佩, 刘明, 等. 不同秸秆生物炭对红壤性水稻土养分及微生物群落结构的影响[J]. 中国农业科学, 2015, **48**(7): 1361-1369.
Li M, Li Z P, Liu M, *et al*. Effects of different straw biochar on nutrient and microbial community structure of a red paddy soil [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2015, **48**(7): 1361-1369.

[23] 宋旭艳，宫晨琛，李东旭. 煤矸石活化过程中结构特性和力学性能的研究[J]. 硅酸盐学报，2004，**32**(3)：358-363.
Song X Y, Gong C C, Li D X. Study on structural characteristic and mechanical property of coal gangue in activation procestion [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, **32**(3): 358-363.

[24] 左昊，徐康宁，孟萍萍，等. 硫酸改性小麦秸秆生物炭对氨氮吸附特性研究[J]. 应用化工，2017，**46**(7)：1237-1242.
Zuo H, Xu K N, Meng P P, *et al*. Adsorption characteristics of ammonium nitrogen in aqueous solution for biochar modified with sulfuric acid[J]. Applied Chemical Industry, 2017, **46**(7): 1237-1242.

[25] 姜宇，林静雯，郑冬梅，等. 牛粪生物炭对土壤中石油烃的降解研究[J]. 北方园艺，2019，(3)：121-125.
Jiang Y, Lin J W, Zheng D M, *et al*. Degradation of petroleum hydrocarbon in soil by biochar with dairy dung[J]. Northern Horticulture, 2019, (3): 121-125.

[26] 荆延德，刘兴，孙小银，等. 秸秆生物炭对棕壤中 Cu(Ⅱ)的吸附效应及影响因素[J]. 土壤通报，2016，**47**(4)：998-1006.
Jing Y D, Liu X, Sun X Y, *et al*. The adsorption effect and influencing factors of straw biochar on Cu(Ⅱ) pollution in brown earth[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2016, **47**(4): 998-1006.

[27] 沈王庆，王碧，覃松. 煤系高岭土吸附城市生活污水中磷的影响[J]. 煤炭转化，2009，**32**(1)：80-84.
Shen W Q, Wang B, Qin S. Effects of reactive conditions on phosphorus of the urban domestic sewage adsorbed by coal-series kaolinite[J]. Coal Conversion, 2009, **32**(1): 80-84.

[28] Nam S W, Choi D J, Kim S K, *et al*. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **270**: 144-152.

[29] Choi K J, Kim S G, Kim C W, *et al*. Determination of antibiotic compounds in water by on-line SPE-LC/MSD[J]. Chemosphere, 2007, **66**(6): 977-984.

[30] 黄惠群，蔡文昌，张健瑜，等. 炭化温度对牛粪生物炭结构性质的影响[J]. 浙江农业学报，2018，**30**(9)：1561-1568.
Huang H Q, Cai W C, Zhang J Y, *et al*. Effects of carbonization temperatures on structure and properties of cow dung biochars [J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2018, **30**(9): 1561-1568.

[31] 刘朝霞，牛文娟，楚合营，等. 秸秆热解工艺优化与生物炭理化特性分析[J]. 农业工程学报，2018，**34**(5)：196-203.
Liu Z X, Niu W J, Chu H Y, *et al*. Process optimization for straws pyrolysis and analysis of biochar physiochemical properties [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, **34**(5): 196-203.

[32] Guo X T, Yin Y Y, Yang C, *et al*. Remove mechanisms of sulfamethazine by goethite: the contributions of pH and ionic strength[J]. Research on Chemical Intermediates, 2016, **42**(7): 6423-6435.

[33] Rajapaksha A U, Vithanage M, Lee S S, *et al*. Steam activation of biochars facilitates kinetics and pH-resilience of sulfamethazine sorption[J]. Journal of Soils and Sediments, 2016, **16**(3): 889-895.

[34] Tzeng T W, Liu Y T, Deng Y, *et al*. Removal of sulfamethazine antibiotics using cow manure-based carbon adsorbents[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2016, **13**(3): 973-984.

[35] Janus A, Pelfrêne A, Heymans S, *et al*. Elaboration, characteristics and advantages of biochars for the management of contaminated soils with a specific overview on *Miscanthus* biochars[J]. Journal of Environmental Management, 2015, **162**: 275-289.

[36] Lian F, Sun B B, Chen X, *et al*. Effect of humic acid (HA) on sulfonamide sorption by biochars[J]. Environmental Pollution, 2015, **204**: 306-312.

[37] 张婧怡，石宝友，解建坤，等. 活性炭物化性质对吸附天然水体中有机污染物的影响[J]. 环境科学，2011，**32**(2)：494-500.
Zhang J Y, Shi B Y, Xie J K, *et al*. Effect of physico-chemical characteristics of activated carbon on the adsorption of organic pollutants in natural water[J]. Environmental Science, 2011, **32**(2): 494-500.

[38] Song X D, Xue X Y, Chen D Z, *et al*. Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation[J]. Chemosphere, 2014, **109**: 213-220.

[39] 杨奇亮，吴平霄. 改性多孔生物炭的制备及其对水中四环素的吸附性能研究[J]. 环境科学学报，2019，**39**(12)：3973-3984.
Yang Q L, Wu P X. Preparation of modified porous biochar and its adsorption properties for tetracycline in water[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(12): 3973-3984.

[40] 陈坦，周泽宇，孟瑞红，等. 改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果[J]. 环境科学，2019，**40**(4)：1842-1848.
Chen T, Zhou Z Y, Meng R H, *et al*. Characteristics and heavy metal adsorption performance of sewage sludge-derived biochar from co-pyrolysis with transition metals [J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1842-1848.

[41] 史月月，单锐，袁浩然. 改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制[J]. 环境科学，2019，**40**(6)：2783-2792.
Shi Y Y, Shan R, Yuan H R. Effects and mechanisms of methyl orange removal from aqueous solutions by modified rice shell biochar[J]. Environmental Science, 2019, **40**(6): 2783-2792.

[42] 李琦，孙根年，韩亚芬，等. 我国煤矸石资源化再生利用途径的分析[J]. 煤炭转化，2007，**30**(1)：78-82.
Li Q, Sun G N, Han Y F, *et al*. Analysis of regenerative utilization ways of coal gangue resource in China[J]. Coal Conversion, 2007, **30**(1): 78-82.

[43] 李雪冰，付浩，林朋飞，等. pH 值对活性炭吸附水中磺胺类抗生素的影响研究[J]. 中国给水排水，2015，**31**(1)：56-60.
Li X B, Fu H, Lin P F, *et al*. Influence of pH on adsorption of sulfonamide antibiotics by powdered activated carbon[J]. China Water & Wastewater, 2015, **31**(1): 56-60.

[44] Luo C, Tian Z, Yang B, *et al*. Manganese dioxide/iron oxide/acid Oxidized multi-walled carbon nanotube magnetic nanocomposite for enhanced hexavalent chromium removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **234**: 256-265.

[45] Abedi S, Zavvar Mousavi H, Asghari A. Investigation of heavy metal ions adsorption by magnetically modified aloe vera leaves ash based on equilibrium, kinetic and thermodynamic studies [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, **57**(29): 13747-13759.

[46] Chen L L, Feng S J, Zhao D L, *et al*. Efficient sorption and reduction of U(VI) on zero-valent iron-polyaniline-graphene aerogel ternary composite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, **490**: 197-206.

[47] 倪浩，李义连，崔瑞萍，等. 白云石矿物对水溶液中 Cu^{2+}、

Pb^{2+}吸附的动力学和热力学[J]. 环境工程学报, 2016, **10**(6): 3077-3083.

Ni H, Li Y L, Cui R P, *et al*. Kinetics and thermodynamics of Cu^{2+} and Pb^{2+} adsorption from aqueous solutions onto dolomite adsorbent[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(6): 3077-3083.

[48] 谢厦, 罗文文, 王农, 等. 蒙脱土-稻壳炭复合材料对 Pb(Ⅱ)吸附特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(11): 2578-2585.

Xie X, Luo W W, Wang N, *et al*. Study of adsorption characteristics of Pb^{2+} on montmorillonite-rice husk bio-charcoal composites[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, **37**(11): 2578-2585.

[49] 张建强, 黄雯, 陈佼, 等. 羊粪生物炭对水体中诺氟沙星的吸附特性[J]. 环境科学学报, 2017, **37**(9): 3398-3408.

Zhang J Q, Huang W, Chen J, *et al*. Adsorption characteristics of norfloxacin in aqueous solution by sheep manure biochar[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, **37**(9): 3398-3408.

[50] 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 fromcorn straw[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, **31**(11): 2277-2283.

[51] Inyang M, Gao B, Zimmerman A, *et al*. Sorption and cosorption of lead and sulfapyridine on carbon nanotube-modified biochars[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, **22**(3): 1868-1876.

[52] 张华. 头孢类抗生素在改性活性炭上的吸附[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.

[53] 王增双. 煤矸石及其改性产品对抗生素吸附特性的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.

HUANJING KEXUE Vol. 41 No. 3

Environmental Science (monthly) Mar. 15, 2020

CONTENTS