

改性石英砂吸附水中四环素的机制研究

李川¹, 刘元慧², 王让², 邢秀敏³, 李思敏², 田琦¹

(1. 太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 太原 030024; 2. 河北工程大学 能源与环境工程学院, 河北 邯郸 056038; 3. 邯郸市第一医院, 河北 邯郸 056002)

摘要: 通过使用 Piranha 溶液和 KH-550 溶液对普通石英砂(NAT)进行改性处理,得到亲水改性石英砂(HYL)和疏水改性石英砂(HYB),对3种石英砂进行表面性质表征并考察其吸附四环素的性能和影响因素。结果表明,HYL和HYB的比表面积均大于NAT,且亲、疏水性得到改善。HYL、HYB和NAT对四环素的饱和吸附量分别为25.60、7.67和11.94 mg/kg。伪一级动力学模型和伪二级动力学模型对3种石英砂吸附四环素过程的拟合程度均较好($R^2 > 0.97$);Langmuir和Freundlich吸附等温模型拟合程度较好($R^2 > 0.97$),Tempkin模型拟合相关系数 $R^2 = 0.74 \sim 0.84$ 。HYL在pH值=6.0且无阳离子作用下吸附效果最佳;HYB在pH值=10.0时吸附效果较好,且 Ca^{2+} 的存在使吸附量大量增加;NAT在pH值=10.0、无阳离子作用下吸附效果最佳。经分析,HYL吸附四环素主要为化学吸附并伴有一定程度的静电作用,HYB主要依靠表面吸附并带有离子交换作用,NAT主要以化学吸附为主。

关键词: 改性石英砂; 四环素; 吸附性能; 影响因素

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)03-0071-07

Adsorption Mechanism of Tetracycline by Modified Quartz Sand

LI Chuan¹, LIU Yuan-hui², WANG Rang², XING Xiu-min³, LI Si-min²,
TIAN Qi¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 3. Handan First Hospital, Handan 056002, China)

Abstract: Normal quartz sand (NAT) was modified by Piranha solution and KH-550 solution to obtain hydrophilic modified quartz sand (HYL) and hydrophobic modified quartz sand (HYB). The surface properties were characterized, and the adsorption performance of tetracycline and the influence factors were investigated. The results showed that the specific surface area of HYL or HYB was greater than that of NAT, and the hydrophilicity and hydrophobicity were improved. The saturated adsorption capacities of tetracycline by HYL, HYB, and NAT were 25.60 mg/kg, 7.67 mg/kg, and 11.94 mg/kg, respectively. The pseudo-first-order kinetics model and the pseudo-second-order kinetics model both showed high goodness of fit to the adsorption of tetracycline ($R^2 > 0.97$), as well as the Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models ($R^2 > 0.97$). Tempkin model had correlation coefficient $R^2 = 0.74 \sim 0.84$. HYL showed the best adsorption ability at pH = 6.0 without cation. HYB demonstrated

good adsorption ability at pH = 10.0, and the presence of Ca^{2+} increased the adsorption amount. NAT had the best adsorption effect at pH = 10.0 without cation. Analysis revealed that the adsorption of tetracycline by HYL was mainly chemisorption and accompanied by a degree of electrostatic interaction, the adsorption by HYB mainly depended on surface adsorption and ion exchange, and the adsorption by NAT was mainly based on chemical adsorption.

Key words: modified quartz sand; tetracycline; adsorption performance; influence factor

四环素类是一种典型的医药品和个人护理品(PPCPs),主要包括四环素(TCN)、土霉素(OTC)和金霉素(CTC),常用于预防动物及人类传染病,但大部分无法被机体吸收而被释放到环境中^[1]。Kolpin等^[2]认为四环素是环境中存在数量最多的药物之一,且其结构复杂、形态多变、难生物降解^[3]。目前主要采用常规处理法、膜处理法、化学氧化法和吸附法等去除水体中的四环素,其中吸附法因具有操作简单、成本低廉、去除率高、无二次污染等优点而被广大学者所青睐。

普通石英砂比表面积小、表面光滑,在一定程度上限制了石英砂滤池的吸附性能^[4]。李思敏等^[5-7]针对石英砂表面性质导致吸附能力有限的问题,对石英砂改性进行了研究,发现改性后石英砂比表面积、孔隙率等均有一定程度的增加,对污染物的去除也得以强化。可见,改性石英砂吸附研究具有充分的可行性和良好的应用前景。但目前对改性石英砂的大部分研究仅局限于吸附常规污染物,对PPCPs的吸附并不多见。

针对环境中PPCPs的假性持续存在性,课题组拟进行改性石英砂对四环素的吸附研究。石英砂采用Piranha溶液及KH-550溶液进行涂覆改性,并与未改性的普通石英砂进行对比,研究改性石英砂对四环素的吸附动力学、吸附等温线及其影响因素(如pH值、离子强度和温度),旨在为新型滤料(改性石英砂)的实用化提供理论支撑。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料及仪器

药品及试剂:四环素(纯度为96.90%)、浓硫酸(分析纯)、双氧水(分析纯)、KH-550(分析纯)、硝酸(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、甲醇(色谱纯)、乙腈(色谱纯)、异丙醇(色谱纯)、甲酸(色谱纯)、娃哈哈纯净水等。

仪器:高效液相色谱仪(LC-2030)、恒温振荡器(SPH-2102)、红外光谱分析仪(IRTracer-

100)、场发射扫描电镜(SU-8200)等。

1.2 改性石英砂的制备

普通石英砂(NAT):筛选粒径为1.0~1.7 mm的天然石英砂,用去离子水反复冲洗干净后,置于105℃烘箱内烘干待用。

亲水改性石英砂(HYL):将普通石英砂放入Piranha溶液($V_{\text{浓硫酸}}:V_{\text{双氧水}}=7:3$)中反应1 h,用去离子水反复冲洗至中性,于105℃下烘干。

疏水改性石英砂(HYB):将普通石英砂置于硝酸溶液中浸泡24 h,再置于乙醇溶液中浸泡1 h,用去离子水洗净烘干后置于KH-550溶液中,70℃水浴条件下搅拌15 min,于105℃下烘干,最后用去离子水浸泡24 h后烘干^[4]。

1.3 试验方法

1.3.1 改性石英砂吸附四环素的动力学

称取普通石英砂(NAT)、亲水改性石英砂(HYL)和疏水改性石英砂(HYB)各10.00 g,将其置于锥形瓶中,并分别加入3 mg/L的四环素溶液100 mL,避光振荡(150 r/min)。分别在0、5、10、20 min以及1、2、4、7、9、24 h采集样品1.5 mL,经0.45 μm水系滤膜过滤后测定滤液中的四环素浓度,并用式(1)计算石英砂对四环素的吸附量 q (mg/kg)。

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

式中: C_0 、 C_e 分别为四环素的初始浓度和吸附平衡浓度,mg/L; V 表示反应溶液体积,L; m 表示石英砂的质量,kg。

1.3.2 改性石英砂吸附四环素的等温曲线

称取普通石英砂(NAT)、亲水改性石英砂(HYL)和疏水改性石英砂(HYB)各1.00 g于50 mL离心管内,分别加入含0、0.1、0.2、1、2、5 mg/L的四环素溶液20 mL,避光恒温振荡(150 r/min),反应24 h后采集样品1.5 mL,经0.45 μm水系滤膜过滤后测定滤液中的四环素浓度,并计算石英砂对四环素的吸附量。

1.3.3 改性石英砂吸附四环素的影响因素

① pH 值的影响。在 25 ℃ 条件下,用 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液和 5% 的 HCl 溶液调节溶液 pH 值分别为 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、12.0,其他条件同 1.3.1 节,考察 pH 值对改性石英砂吸附四环素的影响。

② 温度的影响。在 pH 值 = 6.0 条件下,控制温度分别为 288.15、295.15、302.15 和 309.15 K,其他条件同 1.3.2 节,考察温度对改性石英砂吸附四环素的影响。

③ 离子强度的影响。在 25 ℃、pH 值 = 6.0 条件下,向各锥形瓶中加入适量的 KCl、NaCl 和 CaCl₂ 溶液,使 3 种盐溶液的浓度均为 0.01 mol/L,其他条件同 1.3.1 节,考察离子强度对改性石英砂吸附四环素的影响。

1.4 检测方法

四环素浓度采用岛津 LC-2030 高效液相色谱仪测定。滤柱:him-pack GIST C18 柱,尺寸为 150 mm × 4.6 mm × 5 μm;柱温:30 ℃;流动相:甲醇-0.1% 甲酸(3:7);波长为 270 nm;进样量为 50 μL;流速为 1.0 mL/min;标准曲线为 $Y = 264\ 062X - 8\ 940.270$ ($R^2 = 0.999\ 7$)。

1.5 吸附模型

1.5.1 动力学模型

① 伪一级动力学模型

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

式中: q_t 为 t 时刻吸附量,mg/kg; q_e 为平衡吸附量,mg/kg; k_1 为吸附常数。

伪一级动力学模型使用时要首先确定 q_e ,并拟合得出平衡吸附量 $q_{e,cal}$,且 $q_{e,cal}$ 应与试验测得的 q_e 相差不大,否则即使相关系数(R^2)很大也无法使用^[8]。

② 伪二级动力学模型

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

式中: k_2 为吸附常数。

伪二级动力学方程更易揭示整个过程的吸附行为,并且与吸附速率控制步骤一致。

③ 内扩散模型

$$q_t = k_{id}t^{\frac{1}{2}} + C_i \quad (4)$$

式中: k_{id} 为内扩散常数; C_i 为表明吸附面液膜

层厚度的参数。

内扩散模型可将吸附过程清晰地描述为 3 个步骤:吸附质在吸附剂外的传递(外扩散)、在吸附剂孔道内部扩散(内扩散)和吸附平衡,但这 3 个步骤不一定能在试验条件下全部体现^[8]。

1.5.2 等温吸附模型

① Langmuir 等温吸附模型

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

式中: K_L 为 Langmuir 吸附常数; C_e 为吸附平衡时四环素浓度,mg/L; q_m 为饱和吸附量,mg/kg。

Langmuir 假设单层吸附,且吸附质分子均匀吸附,没有相互作用。 R_L 能反映吸附质与吸附剂之间的作用,当 $0 < R_L < 1$ 时易于吸附。

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6)$$

式中: C_0 为四环素初始浓度,mg/L。

② Freundlich 等温吸附模型

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

式中: K_F 为 Freundlich 吸附常数,可以有效反映吸附剂的吸附能力; n 为非线性因子,可以描述图像的线性程度。

Freundlich 模型假设不只是单层吸附,且吸附剂表面不均匀。

③ Tempkin 等温吸附模型

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln K \times C_e) \quad (8)$$

式中: K 为 Tempkin 平衡结合常数; b 值可反映吸附热的大小; T 为温度,K; $R = 8.314\text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

Tempkin 模型描述的是吸附热与吸附量的关系,它经常可以体现吸附质与吸附剂之间的强分子作用。

1.5.3 平衡吸附量的平均百分误差 ARE

$$\text{ARE} = \frac{\sum_{i=1}^N |(q_e - q_{e,cal})/q_e|}{N} \times 100\% \quad (9)$$

式中: N 为取样数。

ARE 主要用来反映模型的计算值与试验值的契合度。

2 结果与讨论

2.1 石英砂表面结构表征

由电镜扫描照片可以看出,NAT 表面整体较平滑,只在局部有少许沟槽。经 Piranha 溶液氧化后,

HYL 表面呈立体网状结构,凹凸感变强,形成相对较大的孔隙、沟壑。HYB 表面出现大量球状堆积物,晶体结构明显,粗糙度增强。与 NAT 相比,HYL 和 HYB 表面呈现出更多的凹凸结构,表面粗糙,比表面积增大。

改性前后石英砂的 XRD 图谱区别并不大,说明亲水和疏水改性并未使石英砂的晶体结构产生变化。在 HYL 和 HYB 的 XRD 图谱中出现了一些细小的峰,它们在 NAT 的图谱中并不存在,这说明改性石英砂表面带有一些新的基团。对比 3 种石英砂的最强衍射峰($2\theta \approx 26.7^\circ$),HYL 的峰高约为 NAT 的 4 倍多,说明其结晶度大大提高,这可能与表面亲水性的提高相关。

FTIR 结果表明,NAT 在 $1\ 000 \sim 1\ 150\ \text{cm}^{-1}$ 处出现宽峰,其峰值出现在 $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$,为 Si—O—Si 的横向和纵向对称收缩振动峰,在 $3\ 300 \sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的振动峰则对应硅羟基。HYL 经 Piranha 溶液处理后表面覆有大量羟基, Si—OH 拉伸振动峰在 $950 \sim 960\ \text{cm}^{-1}$ 处能够明显看到, O—H 振动吸收峰则出现在 $3\ 580$ 、 $3\ 612\ \text{cm}^{-1}$ 处,这也证明了 HYL 的亲水性远高于 NAT。HYB 是经 KH-550 溶液甲基化处理所得, C—H 伸缩振动峰出现在 $2\ 866\ \text{cm}^{-1}$ 处, Si—O—Si(CH_3)₃ 吸收峰出现在 $2\ 929\ \text{cm}^{-1}$ 处, N—H 伸缩振动峰出现在 $3\ 359\ \text{cm}^{-1}$ 处,而在 $3\ 458\ \text{cm}^{-1}$ 处波峰明显减弱,这表明 KH-550 水解液与石

英砂之间有化学反应发生。

2.2 吸附动力学研究

在 $25\ ^\circ\text{C}$ 、pH 值 = 6.0 条件下进行吸附动力学试验,将 3 种石英砂对四环素的吸附数据分别代入式(2)、(3)、(4)进行拟合,得到吸附动力学曲线见图 1,相关拟合参数见表 1。

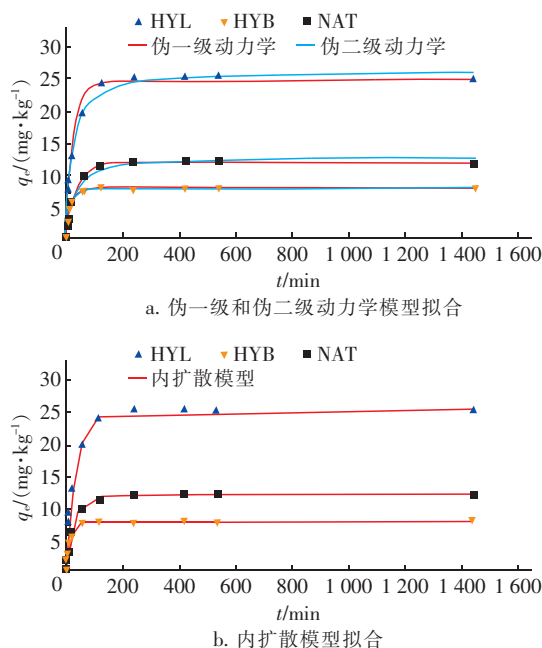


图1 石英砂对四环素的吸附动力学曲线

Fig. 1 Adsorption kinetic curves of tetracycline on quartz sand

表1 吸附动力学模型拟合参数

Tab. 1 Fitting parameters of adsorption kinetic models

项 目	伪一级动力学			伪二级动力学			内扩散		
	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	k_{id}	C_i	R^2
HYL	25.140 61	0.036 14	0.973 5	26.789 60	0.001 96	0.988 3	0.631 59	9.595 67	0.567 1
HYB	7.645 98	0.070 00	0.995 2	8.002 27	0.013 08	0.988 6	0.160 24	3.761 65	0.410 6
NAT	11.889 02	0.028 07	0.997 1	12.845 35	0.002 92	0.983 9	0.322 71	3.757 03	0.561 5

由图 1(a) 可见,NAT 和 HYL 在 120 min 内达到吸附平衡, HYB 在 80 min 内达到吸附平衡。3 种石英砂对四环素的吸附可分为两个阶段——快速吸附阶段和吸附平衡阶段,快速吸附主要是因为吸附初期石英砂表面存在吸附点位空白,而后期吸附达到平衡是因为四环素溶液和石英砂表面存在吸附阻力^[9]。此外,由表 1 可知,伪一级动力学模型对 HYB 和 NAT 吸附四环素过程拟合的相关系数 ($R^2 > 0.995$) 较伪二级动力学模型更高,而伪一级动力学模型对 HYL 吸附四环素过程的拟合系数较

伪二级动力学模型略低。这说明在试验条件下, HYL 对四环素的吸附更接近非单因素限速吸附,而 HYB 和 NAT 则是以单因素限速吸附为主。试验测得 HYL、HYB 和 NAT 吸附四环素的平衡吸附量分别为 25.60、7.67 和 11.94 mg/kg,伪一级动力学拟合所得 q_e 更接近实测值 ($\text{ARE} < 2.0\%$)。

由图 1(b) 可知,吸附过程主要可分为 3 个步骤:首先是四环素在石英砂外的传递,然后是四环素在石英砂孔道内部扩散,最后是四环素吸附平衡^[9-10]。但内扩散方程对 3 种石英砂吸附四环素

过程的拟合度较差($R^2 < 0.57$),说明内扩散并非吸附的限速步骤。同时,如表 1 所示,HYL 的 C_i 值更高,这主要是因为经亲水改性后,石英砂表面覆有 thicker 的液膜^[8]。

2.3 等温吸附曲线

等温吸附试验于 25 ℃、pH 值 = 6.0 条件下进行。3 种石英砂对四环素的等温吸附曲线如图 2 所示。等温吸附模型参数如表 2 所示。可知,Langmuir 等温吸附模型对 HYL 和 NAT 吸附四环素的拟合程度比 Freundlich 等温吸附模型好,而 Langmuir 等温吸附模型对 HYB 的拟合程度比 Freundlich 等温吸附模型稍差,说明 HYB 吸附四环素侧重于多层吸附,而 HYL 和 NAT 更偏向单层吸附。吸附常数 K_F 反映吸附剂的吸附能力,其值从小

到大排序为:HYB < NAT < HYL,说明 HYL 的吸附能力高于 NAT,而 HYB 的吸附能力低于 NAT,这与吸附动力学得到的 q_e 结果一致。

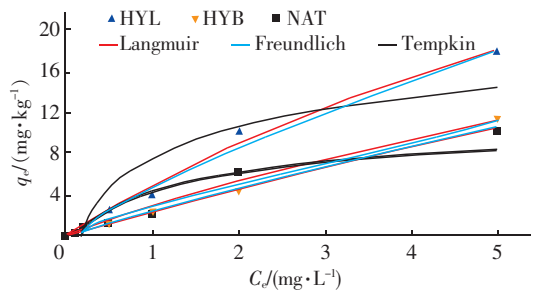


图 2 石英砂对四环素的等温吸附曲线

Fig. 2 Adsorption isotherm curves of tetracycline on quartz sand

表 2 等温吸附模型参数

Tab. 2 Parameters of adsorption isotherm models

项 目	Langmuir			Freundlich			Tempkin		
	K_L	q_m	R^2	K_F	n	R^2	K	b	R^2
HYL	0.099 37	54.874 67	0.988 5	4.828 95	0.831 82	0.982 3	4.360 61	5.723 34	0.831 1
HYB	0.000 40	52.119 00	0.999 1	2.199 40	1.022 65	0.999 3	2.572 11	5.295 04	0.747 2
NAT	0.117 51	28.448 01	0.981 9	2.901 84	0.808 52	0.973 4	2.499 74	5.981 98	0.820 2

通过式(6)计算 Langmuir 吸附参数,得到 3 种石英砂吸附四环素(0.1 ~ 5 mg/L)均有 $0 < R_L < 1$,说明 3 种石英砂均易于吸附四环素。Tempkin 模型拟合相关系数 R^2 为 0.74 ~ 0.84,证明静电力吸附或离子交换等表现出的强分子作用^[8]在一定程度上参与了吸附过程,这种作用在 HYL 和 NAT 中有较明显的体现。

2.4 影响因素

2.4.1 pH 值

试验结果表明,pH 值对 3 种石英砂吸附四环素的影响明显,当 pH 值在 2.0 ~ 12.0 范围内变化时,HYL、HYB 和 NAT 对四环素的吸附量分别为 4.37 ~ 25.60、3.04 ~ 9.37 和 7.93 ~ 18.40 mg/kg。当 pH 值 = 2.0 ~ 6.0 时,HYL 对四环素的吸附量随 pH 值的增大而增大,在 pH 值 = 6.0 时达到峰值,待 pH 值 > 6.0 后,吸附量随 pH 值增大而减小;HYB 对四环素的吸附量在 pH 值 = 2.0 ~ 8.0 时变化不大,在 pH 值 = 10.0 时达到峰值,待 pH 值 > 10.0 后,吸附量随 pH 值的增大而减小;当 pH 值 = 2.0 ~ 10.0 时,NAT 对四环素的吸附量随 pH 值的增大而增大,且在 pH 值 = 10.0 时达到峰值,待 pH 值 > 10.0 后,

吸附量随 pH 值的增大而减小。

四环素分子的解离形态会随着 pH 值的变化而变化^[11-13],四环素分子在 pH 值 < 3.3 时显正电,在 pH 值 = 3.3 ~ 7.8 时为兼性离子或者显中性,在 pH 值 > 7.8 时显负电^[14]。而 HYB 和 NAT 均呈电负性^[15-17],却更易吸附负电性四环素,证明静电作用不是 HYB 和 NAT 吸附四环素的主要机制。

2.4.2 温度

试验结果表明,在 15 ~ 36 ℃ 条件下,Langmuir ($R^2 > 0.96$) 和 Freundlich ($R^2 > 0.91$) 模型仍表现出较好的拟合性,而 Tempkin 模型对于 HYL 和 HYB 随温度升高表现出更好的拟合效果,但对于 NAT 有相反的趋势。综上认为,改变温度并未使 3 种石英砂对四环素的吸附机制发生改变,但温度较高更利于 HYL 和 HYB 产生静电吸附或离子交换作用,而这种作用对于 NAT 则在温度较低时容易出现。

2.4.3 离子强度

HYL、HYB 和 NAT 对四环素的空白吸附量分别为 25.60、7.67 和 11.94 mg/kg,添加金属阳离子则对吸附量产生了显著影响。添加 KCl、NaCl 和 CaCl₂ 使得 HYL 对四环素的吸附量分别降低了 13.67%、

23.24%和30.31%,使HYB对四环素的吸附量分别降低了22.79%、42.06%和-52.47%,使NAT对四环素的吸附量分别降低26.13%、27.97%和24.52%。3种金属离子对HYL和NAT吸附四环素均产生了抑制作用,而 Ca^{2+} 则在一定程度上促进了HYB对四环素的吸附。分析原因,金属阳离子的存在使其与四环素分子形成竞争吸附,占用原本四环素分子的吸附点位从而抑制吸附^[18];而 Ca^{2+} 可能在HYB表面形成了架桥作用,从而促进更多四环素分子的吸附。另外,金属阳离子的带电量与竞争吸附的强度在HYL上表现出一定的正相关趋势,这进一步说明了HYL的吸附机制中静电力的重要作用。

3 结论

① HYL吸附四环素的动力学模型显示:伪二级动力学模型拟合程度高于伪一级动力学模型,说明吸附趋于非单因素控制;等温吸附结果显示:Langmuir模型拟合程度高于Freundlich模型,说明以单层吸附为主;吸附量在pH值=6.0左右达到峰值,强酸性或碱性环境均阻碍吸附,且金属阳离子对吸附的抑制效果随其带电量的增加而增强。综上,HYL吸附四环素主要靠其表面羟基等官能团与四环素所带官能团发生的化学作用,并且伴有一定程度的静电作用。

② HYB吸附四环素动力学模型显示:伪一级动力学模型的拟合程度优于伪二级动力学模型,说明吸附趋向于单因素限速;等温吸附结果显示:Freundlich模型拟合程度高于Langmuir模型,说明以多层吸附为主;吸附量在pH值=10.0左右最高,说明静电作用并非主要吸附机制; Ca^{2+} 可能在HYB表面形成了架桥作用,使吸附量增加。综上,HYB吸附四环素主要依赖表面吸附并带有离子交换作用。

③ NAT吸附四环素的动力学模型显示:伪一级动力学模型的拟合程度高于伪二级动力学模型,说明吸附趋向于单因素限速;等温吸附结果显示:Langmuir模型拟合程度高于Freundlich模型,说明以单层吸附为主;吸附量在pH值=10.0左右达到峰值,且金属阳离子对吸附产生抑制作用。综上,NAT吸附四环素主要靠其表面羟基等官能团与四环素所带官能团发生的化学作用。

参考文献:

[1] Azhar M R, Abid H R, Sun H, *et al.* Excellent performance

of copper based metal organic framework in adsorptive removal of toxicsulfonamide antibiotics from wastewater [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2016, 478: 344–352.

[2] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, *et al.* Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U. S. Streams [M]. Hoboken: John Wiley & Sons Inc, 2005.

[3] Rivera-Utrilla J, Prados-Joya G, Sánchez-Polo M, *et al.* Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 170(1): 298–305.

[4] Liu Q, Manel K, Tuovinen O H. Biomass accumulation and carbon utilization in layered sand filter biofilm systems receiving milk fat and detergent mixtures [J]. *Bioresour Technol*, 2003, 89(3): 275–279.

[5] 李思敏. 污水厂二级出水深度处理 O_3 +MBSF工艺及微生物群落结构特性研究[D]. 太原:太原理工大学, 2016.

Li Simin. Research on Advanced Treatment Process and Microflora Structural Characteristics of O_3 + MBSF for Secondary Effluent of the WWTP [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016 (in Chinese).

[6] 蒋志元. 铁盐改性石英砂的制备及其去除重金属性能研究[D]. 杭州:浙江工业大学, 2009.

Jiang Zhiyuan. The Research on Preparation of Iron Salt Modified Quartz Sand and Its Removal of Heavy Metals [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2009 (in Chinese).

[7] 刘光, 未碧贵, 武福平, 等. 石英砂滤料表面干法改性制备疏水性除油滤料[J]. *化工学报*, 2016, 67(5): 2101–2108.

Liu Guang, Wei Bigui, Wu Fuping, *et al.* Hydrophobic oil filter prepared by dry surface modification of quartz sand [J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(5): 2101–2108 (in Chinese).

[8] 巢艳红. 几种新型吸附剂的设计、制备及其对水中抗生素污染物的吸附性能研究[D]. 镇江:江苏大学, 2014.

Chao Yanhong. Design, Synthesis and Adsorption Performance of Several Novel Adsorbents for the Antibiotics Contaminants in Aquatic Environment [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2014 (in Chinese).

[9] Xu Y F, Wang L, Li S M, *et al.* Adsorption of PAEs from aqueous solution by modified zeolites [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 57(39): 1–14.

[10] 刘牛. 蒙脱石的有机修饰及其对四环素的吸附[D].

- 武汉:华中农业大学,2012.
- Liu Niu. The Adsorption of Tetracycline Interactions with Organic Modified Montmorillonites [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University,2012(in Chinese).
- [11] Fu H,Li X,Wang J,*et al.* Activated carbon adsorption of quinolone antibiotics in water: Performance, mechanism,and modeling[J]. J Environ Sci,2017,56(6):145-152.
- [12] Li J,Zhang K N,Zhang H. Adsorption of antibiotics on microplastics [J]. Environ Pollut, 2018, 237: 460 - 467.
- [13] 杨林. 两性改性粘土矿物的构建及其对四环素和 Cd^{2+} 的吸附性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2016.
- Yang Lin. Study on Adsorption Properties of Ampholytic Surfactant Activated Clay Minerals for Tetracycline and Cadmium [D]. Guangzhou:South China University of Technology,2016(in Chinese).
- [14] 孙文,王珊,王高峰,等. 伊利石对四环素的吸附动力学及热力学研究[J]. 硅酸盐通报,2016,35(7):2153-2158.
- Sun Wen, Wang Shan, Wang Gaofeng, *et al.* Kinetics and thermodynamics research of tetracycline adsorption by illite[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016,35(7):2153-2158(in Chinese).
- [15] Benjamin M M,Sletten R S,Bailey R P,*et al.* Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand[J]. Water Res,1996,30(11):2609-2620.
- [16] 缪佳,徐召燃,付静,等. 镁盐改性石英砂的制备及其吸附 Zn^{2+} 影响因素[J]. 城市环境与城市生态,2011,24(6):33-36.
- Miao Jia, Xu Zhaoran, Fu Jing, *et al.* Preparation of modified quartz sand and its influence factors of adsorption for Zn^{2+} [J]. Urban Environment & Urban Ecology,2011,24(6):33-36(in Chinese).
- [17] 汪本高. 石英砂提纯工艺及表面改性研究[D]. 成都:成都理工大学,2013.
- Wang Bengao. Research on the Surface Modification and Purification Processes of Quartz Sand [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology,2013(in Chinese).
- [18] 吴亦潇,李爱民,汪的华,等. 一种纳米级不定形碳对水中四环素的吸附研究[J]. 环境科学,2015,36(1):215-220.
- Wu Yixiao, Li Aimin, Wang Dihua, *et al.* Removal of tetracycline by a kind of nano-sized amorphous carbon [J]. Environmental Science,2015,36(1):215-220(in Chinese).



作者简介:李川(1974-),男,河北邯郸人,大学本科,正高级工程师,研究方向为水处理及节能减排。

E-mail:rl3172239@163.com

收稿日期:2018-06-28

绿水青山就是金山银山