

2 种孔径沸石分子筛对水中土霉素的去除研究

黎园,赵纯,邓慧萍*

(同济大学环境科学与工程学院,长江水环境教育部重点实验室,上海 200092)

摘要:选择 2 种不同孔径的亲水性沸石分子筛 5A 和 13X 作为吸附材料,对水中的土霉素(OTC)进行吸附和脱附实验,重点考察 pH、温度对吸附的影响,进行吸附动力学和热力学的计算,分析亲水性沸石分子筛的吸附机制。结果表明,2 种分子筛对 OTC 均有较大的吸附量,吸附过程可用单层吸附模型拟合,在温度为 298 K、pH = 7.0 条件下 5A 和 13X 的饱和吸附量分别为 667 mg/g 和 1 429 mg/g;同一温度下 13X 的吸附量明显大于 5A;二级动力学方程能较好地描述 2 种分子筛对 OTC 的吸附动力学,在解吸时,5A 和 13X 分别得到 91% 和 95% 的 OTC 脱附率;溶液 pH 值对吸附影响较大,中性条件下分子筛对 OTC 的吸附量达到最大;热力学计算显示 2 种分子筛对 OTC 的吸附均属于自发的吸热反应,综合表现为化学氢键力占主导作用。

关键词:土霉素;沸石分子筛;吸附;脱附;动力学;热力学

中图分类号:X131.2 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)04-0990-06

Oxytetracycline Removal in Aqueous by Two Kinds of Zeolites with Different Bore Diameter

LI Yuan,ZHAO Chun,DENG Hui-ping

(Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract:5A and 13X, as two kinds of hydrophilic zeolites with different bore diameters, were chosen as adsorption materials for oxytetracycline (OTC) adsorption and desorption in aqueous. The effects of pH value and temperature on OTC adsorption were investigated respectively, and then the adsorption kinetics as well as thermodynamic were calculated to analyze the corresponding adsorption mechanism. The results showed that two zeolites had satisfactory adsorption capacities on OTC and the adsorption processes were well fitted by the single-layer adsorption model. The saturated adsorption were 667 mg/g and 1429 mg/g on 5A and 13X respectively (298K, pH = 7.0). The adsorption property of OTC on 13X was much better than that of 5A at the same temperature. The adsorption kinetics were well described by the secondary kinetic equations and the OTC desorption rates by 5A and 13X were 91% and 95% individually in the desorption processes. The maximum adsorption capacities of two zeolites were in neutral solutions. And the thermodynamic calculations showed that the adsorption of OTC on two zeolites was spontaneous endothermic reaction with the chemical hydrogen bond as dominant.

Key words:oxytetracycline (OTC); zeolites; adsorption; desorption; kinetics; thermodynamics

土霉素(OTC)又称为氧四环素,属于四环素类广谱抗生素,作为抗菌剂和生长因子被广泛地应用于药物治疗和畜牧养殖业。每天都有大量的土霉素通过人体或动物排泄和地表径流被释放到环境中^[1-3],但常规的污水生物处理工艺及饮用水加氯消毒处理工艺对于土霉素难以有效去除^[4-6],因此,土霉素在环境中不断积累,并危害到生态系统的安全,使得细菌的抗药性增加,从而间接地危害人类的安全^[7,8]。

与各种高级氧化、催化氧化等复杂工艺^[9,10]相比,吸附工艺具有工艺简单、处理效果稳定、价格相对较低等优点。在水体中,相对分子质量 < 500 的杂质一般为极性亲水性物质。土霉素相对分子质量为 460.44(水合性盐酸土霉素为 496.60),分子结构见图 1 所示,是离子型小分子有机化合物类的代表,常

用的疏水性吸附剂如活性炭等无法将其很好地吸附去除和脱附回收^[11]。目前国内外有关 OTC 的吸附研究多采用天然土壤吸附剂如黏土^[12]、乌栅土、红壤^[13]等;也有采用改性复合吸附剂如膨润土/活性炭^[14]、零价铁^[15]等,但存在吸附量较低或回收利用困难等问题。

沸石分子筛是一种微孔材料,具有优良的离子交换、催化和吸附性能,在工农业等领域中具有广泛的用途和巨大的应用潜力。与天然沸石相比,人工合成的沸石分子筛具有物相和成分单一、杂质少、结构内孔道和孔穴大小均一、比表面积高、交换性能、吸

收稿日期:2009-05-18;修订日期:2009-07-01

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07425-007)

作者简介:黎园(1987~),女,硕士研究生,主要研究方向为水处理理论与技术,E-mail:chengpear@sohu.com

* 通讯联系人,E-mail: denghui ping@sina.com

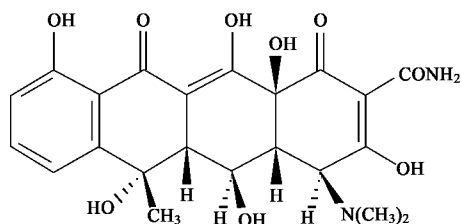


图1 土霉素分子结构

Fig.1 Molecular structure of OTC

附性能及催化性能较稳定等优点^[16]。5A 分子筛(5A)和 13X 分子筛(13X)是小孔亲水性沸石分子筛的代表,对离子型的小分子物质有很好的富集和去除作用,相关应用研究较多^[17]。本研究选取这 2 种分子筛作为吸附材料,对水中 OTC 进行吸附和脱附实验,重点考察 pH 和温度对吸附的影响,并通过吸附动力学和热力学方面的实验和计算,探讨亲水性沸石分子筛对水中土霉素的吸附机制。

1 材料与方法

1.1 试剂、材料与仪器

盐酸土霉素标准品(CAS no. 2058-46-0),购自上海艾德生物科技有限公司;草酸(优级纯);NaOH、HCl、无水乙醇等其他试剂都为分析纯,购自上海国药集团化学试剂有限公司。

5A 分子筛,200 目,内孔道 0.5 nm,购自上海沸石分子筛有限公司;13X 分子筛,200 目,内孔道 1 nm,购自上海沸石分子筛有限公司。

高效液相色谱仪(LC-2010AHT,岛津公司,日本);HYG-A 全温摇瓶柜;吸附速率测定反应器(自制,直径 105mm,高 40mm 的玻璃器皿,有效容积 300mL);磁力搅拌器。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附动力学与脱附

室温条件下,取 200 mL 去离子水配制的 OTC 水溶液,用 1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 调节 pH 到 7.0,然后分别加入 0.1 g 的 5A 和 13X 分子筛,在磁力搅拌和避光条件下进行吸附实验,定时取样;吸附反应平衡后调节 pH 至 11.5 以上进行脱附实验,30 min 后取样,待分析。

1.2.2 吸附等温线、pH 的影响及吸附热力学

每个水平称取盐酸土霉素标准品,配制 2 组(A、B)OTC 浓度分别为 50、75、100、150、200、300、400、500 mg/L 的去离子水溶液 100 mL 置于 250 mL 摇瓶中;向组 A 各摇瓶中投加 0.02 g 的 5A

分子筛,组 B 各摇瓶中投加 0.02 g 的 13X 分子筛;采用 1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 溶液调节 pH;在恒温摇床中以 200 r/min 的摇速、避光条件下恒温(± 0.5 K)持续振荡 24h 至吸附平衡后取样,待分析。

考虑 OTC 在实验进行中的耗损情况,预先实验空白样(50、500 mg/L)的损失分别为 1.5% 和 2.1%。

1.3 分析方法

样品过 0.45 μ m 滤膜后进行液相色谱检测(LC-2010AHT 液相色谱仪,日本岛津公司),以峰面积对照标准曲线得到样品的 OTC 浓度。

HPLC 检测条件:色谱柱 shim-pack VP-ODS (250mm $\times$ 4.6 mm i. d.);流动相 A:0.01 mol/L 的草酸缓冲溶液,流动相 B:乙腈:甲醇=2:1(体积比);柱温:308 K;流速 0.8 mL/min;检测波长:355 nm;进样量:20 μ L。

1.4 数据处理

吸附动力学曲线分别用一级动力学方程、二级动力学方程和粒子内扩散模型^[18,19]进行拟合:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t / 2.303 \quad (1)$$

$$1/q_t = 1/(k_2 t q_e^2) + 1/q_e \quad (2)$$

$$q_t = k_d t^{1/2} \quad (3)$$

式中 q_t 、 q_e 分别为 t 时刻与平衡时的吸附容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为系数, min^{-1} ; t 为时间, min ; k_2 为系数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$; k_d 为系数, $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1}$ 。

Langmuir 与 Freundlich 方程是由理想的气态吸附推导而得到,可以用来描述吸附过程以及离子交换过程,统一称为吸附模型,分别为:

$$1/q_e = 1/(c_e q_m b) + 1/q_m \quad (4)$$

$$\lg q_e = (1/n) \lg c_e + \lg K_f \quad (5)$$

式中 c_e 为平衡时剩余浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; q_m 为单分子层饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; b 为系数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$; n 为系数; K_f 为系数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

根据 Van't Hoff 方程进行吸附热力学计算:

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (6)$$

$$\ln K_d = \Delta H / (-RT) + \Delta S / R \quad (7)$$

式中 ΔG 为吸附的标准自由能改变量, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体摩尔常数; T 为热力学温度, K ; ΔH 为标准吸附热, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS 为吸附的标准熵变值, $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; K_d 为吸附热力学平衡常数,有多种确定方法,本研究依据吸附等温线取 $K_d = q_e / c_e$ ^[20]。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学拟合与脱附

2.1.1 吸附

分子筛投加量为 0.1 g、溶液 pH = 7.0、293 K 室温条件下 2 种分子筛对 OTC 的吸附随时间的变化如图 2 所示. 可见 13X 与 5A 对 OTC 的吸附分别在 70 min 和 90 min 达到平衡; 吸附进行 150 min 后均能达到 90% 左右的吸附率.

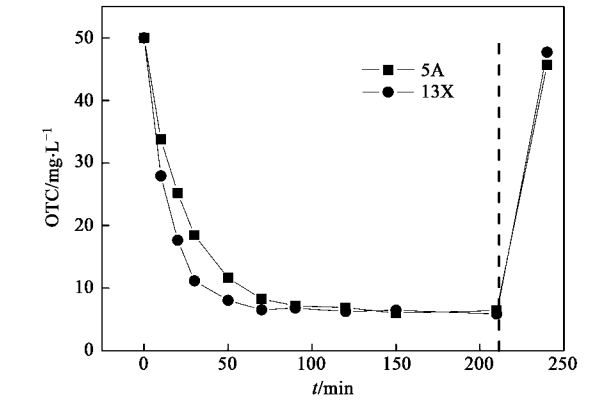


图 2 沸石分子筛对 OTC 的吸附动力学曲线
Fig.2 Adsorption kinetic curves of OTC removal on zeolites

3 种动力学模型的拟合情况详见表 1 ,其中 k_d 是基于最初的线性范围计算出的值.

从动力学系数上看,13X 的 k_1 、 k_2 均大于 5A,即吸附反应进行得更快;从相关系数上看,均是二级反应方程的拟合性最好,计算出的平衡吸附容量与实验所得较吻合,说明 2 种沸石分子筛的吸附可能主要受化学作用所控制^[18-21].此外,13X 的内扩散模型拟合也较好:根据张晓健提出的 $d = M^{1/3}$ 模型^[22],实验中采用的 OTC 相对分子质量为 496.60,分子大小约为 0.79 nm,能够进入内孔道为 1 nm 的 13X 分子筛内部进行吸附和离子交换反应,且由于基质分子(OTC)直径与吸附剂孔口接近,孔内物质扩散阻力将对孔道内的吸附起关键作用.随着吸附的进行,液相中 OTC 浓度降低,浓差推动力下降,同时 13X 孔内活性位趋向饱和,静电斥力增加,空间位阻作用增强,孔内扩散阻力增大,导致粒子内扩散模型不再适用于 OTC 的吸附过程.

2.1.2 脱附

分子筛	一级反应方程拟合		二级反应方程拟合				内扩散模型拟合	
	k_1 / min^{-1}	R^2	$q_e / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$k_2 \times 10^{-3} \text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	R^2		$k_d / \text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})^{-1}$	R^2
5A	0.035	0.967	263	0.17	0.992		21.21	0.808
13X	0.042	0.922	250	0.34	0.968		15.71	0.941

吸附进行 210 min 后,调节 pH 至 11.5 以上,5A 和 13X 分别得到 91% 和 95% 的 OTC 脱附率. 目前工业中常采用萃取、膜分离和离子交换树脂等回收土霉素^[23-24],工艺复杂、成本较高. 相比之下,沸石分子筛有较好的吸附选择性,仅调节 pH 便可以获得很好的脱附效果(对于高浓度的工业废水,可以通过再结晶回收 OTC),同时分子筛也可以得到再

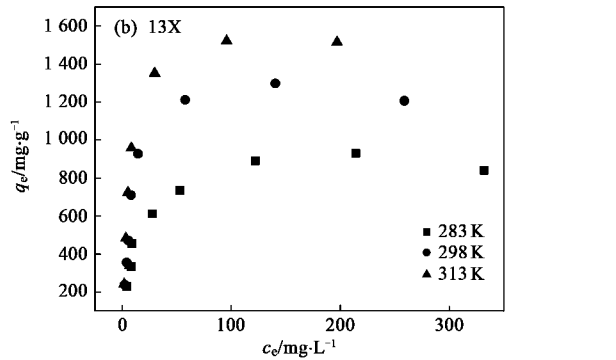
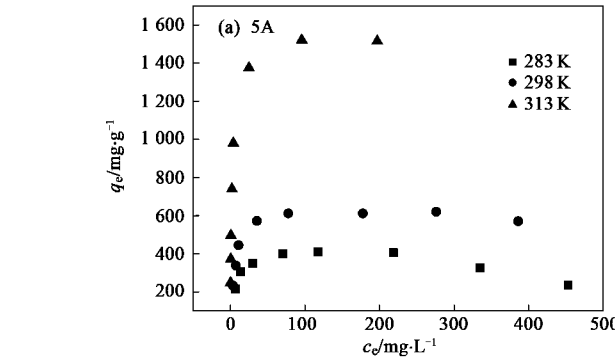
生,在 OTC 的处理回收方面具有很好的应用前景.

2.2 温度对吸附的影响

2.2.1 吸附等温线拟合

分子筛投加量为 0.02 g、pH = 7.0 时,在 283、298、313 K 温度下 2 种分子筛对土霉素的静态吸附如图 3 所示.

将曲线分别用 Langmuir 与 Freundlich 方程进行拟



合(舍去高浓度下吸附下降的点),相关计算结果见表 2。作为吸附过程,通常可以分为物理吸附和化学吸附,物理吸附是没有选择性的多层吸附,化学吸附则是有选择性的,通常主要为单层吸附。从 R^2 上看,

对于这 2 种分子筛的吸附,Langmuir 方程拟合效果均好于 Freundlich 方程,即吸附较符合单层吸附模型,据此初步推测 2 种分子筛的吸附以化学吸附为主。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 方程的拟合参数
Table 2 Langmuir equation and Freundlich equation constants

分子筛	T/K	Langmuir 方程拟合			Freundlich 方程拟合		
		$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$1/n$	$K_f/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
5A	273	417	0.15	0.975	417	0.15	0.975
	298	667	0.16	0.993	667	0.16	0.993
	313	1 667	0.46	0.990	1 667	0.46	0.990
13X	273	1 000	0.070	0.979	1 000	0.070	0.979
	298	1 429	0.086	0.993	1 429	0.086	0.993
	313	2 000	0.079	0.982	2 000	0.079	0.982

2.2.2 饱和吸附量的比较

从表 2 中的饱和吸附量 q_m 上看,在 298 K、pH = 7.0 时,2 种分子筛均有可观的饱和吸附量,分别为 $667\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1\,429\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。3 种温度下 $1/n$ 的值介于 0.1~0.5 之间, K_f 值相对较大,也说明该条件下吸附较容易进行、吸附量较大。

同一温度下,由于 13X 能够发挥内孔道的吸附和离子交换作用,对 OTC 的吸附明显优于 5A。13X 在低温下能保持较好的吸附量,以及温度的升高对 5A 的吸附提高很大也从侧面说明了这一点,因为温度对离子交换的影响较小。

因此,在选择分子筛作为吸附剂时,应根据吸附对象来确定分子筛的种类,充分发挥内孔道吸附交换位的作用。

2.2.3 吸附机制

从分子结构可知,OTC 分子在水溶液中有多种极性官能团,如羟基、二甲基氨基、甲酰氨基等。这些极性官能团能够与沸石分子筛表面及内部的活性位

发生吸附作用。由于离子交换、静电引力与表面吸附反应等各种作用力的共存和分子筛表面及内部吸附交换位的不均一,整个吸附显现出复杂的表征。从拟合数据上看,表 2 中 b 值没有很好的规律性变化, K_f 与 n 也不能很好地反映整个吸附过程,吸附模型只能宏观地描述沸石分子筛对 OTC 的吸附过程。

2.3 pH 值对吸附的影响

分子筛投加量为 0.02 g 、298 K 温度下 2 种分子筛在 4 种 pH 水平下的吸附情况见图 4 所示。可见在 pH = 11.0 时 2 种分子筛几乎没有吸附水溶液中的 OTC;pH = 7.0 时的吸附均要优于其他水平。

采用 Langmuir 模型拟合 2 种分子筛的吸附,拟合较好,饱和吸附量见表 3 所示。

从吸附量上看,pH 对吸附的影响很明显,尤其是 13X。原因是 OTC 在不同的 pH 条件下会转化为不同的离子形态:pH < 3.3 时,二甲基氨基基团会质子化,带 2 个正电荷;pH 在 3.3~7.3 之间 OTC 则显现两性性质,在酸性条件下酚二酮基团失去 1

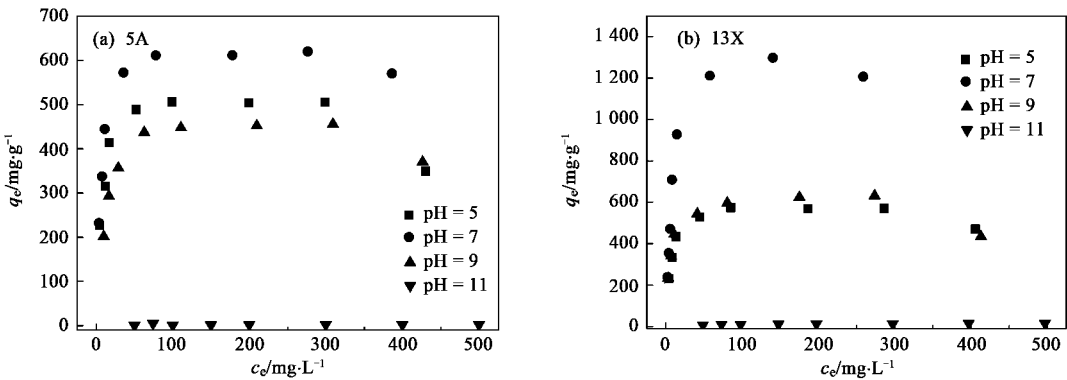


图 4 不同 pH 值下沸石分子筛对 OTC 的吸附曲线

Fig. 4 OTC adsorption isotherms of zeolites at different pH

表 3 不同 pH 值下 Langmuir 方程拟合参数			
Table 3 Langmuir equation constants at different pH			
分子筛	pH	$q_m / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
5A	5.0	476	0.990
	7.0	667	0.993
	9.0	526	0.987
13X	5.0	625	0.986
	7.0	1 429	0.993
	9.0	667	0.988

个质子,整体带 1 个正电荷;中性条件下,酚二酮基团失去 2 个质子,整体不带电荷;偏碱性条件下(pH = 10),含甲酰基氨基在内的三碳基团便失去 H^+ ,整体带 1 个负电荷;碱性条件下(pH = 12),三碳基团失去 2 个 H^+ ,带 2 个负电荷^[12]. pH 的变化将对内孔道的静电吸引及离子交换产生显著的影响,同时也会影响外表面的吸附作用. 因此溶液成碱性时 13X 的吸附显著下降. 此外在酸性条件下吸附也产生下降,原因很可能是溶剂被质子化,与 OTC 产生竞争吸附.

表 4 沸石分子筛吸附 OTC 的热力学函数						
Table 4 Thermodynamic parameters of OTC adsorption on zeolites at different temperatures						
分子筛	T/K	K_d	R^2	$\Delta G/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
5A	273	0.51	0.983	-1.20	116.98	32.01
	298	1.05		-2.60		
	313	1.82		-4.73		
13X	273	1.27	0.987	-2.99	138.27	36.04
	298	2.18		-5.40		
	313	2.73		-7.11		

由表 4 可知 2 种分子筛吸附反应的焓变 ΔH 均为正值,即吸附反应为吸热反应. 温度的升高有利于吸附的进行. 这同 2.2.2 中饱和吸附量随温度升高而增大是一致的. 3 个温度下的吉布斯自由能变化 ΔG 均为负值,温度越高, ΔG 值越小,则说明吸附反应是自发反应,温度越高自发程度越大. 比较同一温度下 2 种分子筛的 ΔG 值,可知 13X 吸附反应的自发程度高于 5A,侧面说明 13X 的吸附优势.

根据 Von 等^[26]测定的各种作用力引起的吸附热的范围:范德华力为 $4 \sim 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,疏水键力约为 $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,氢键力为 $2 \sim 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,配位基交换约为 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,偶极间作用力 $2 \sim 29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,化学键力 $>60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 5A 和 13X 的吸附焓变 ΔH 分别为 $32.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $36.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,可见 2 种分子筛对 OTC 的吸附作用综合表现为氢键力占主导,这也验证了 2.2.1 中的初步推测.

2.4 吸附热力学计算

根据 2.2.1 中的吸附实验数据,采用 Niwas 等^[25]的方法,作 2 种分子筛的 $\ln(q_e/c_e) - q_e$ 图,外推后分别得到不同温度下热力学常数 K_d . 根据式(7),2 种分子筛的 Van't Hoff 方程拟合如图 5 所示,相关计算结果见表 4.

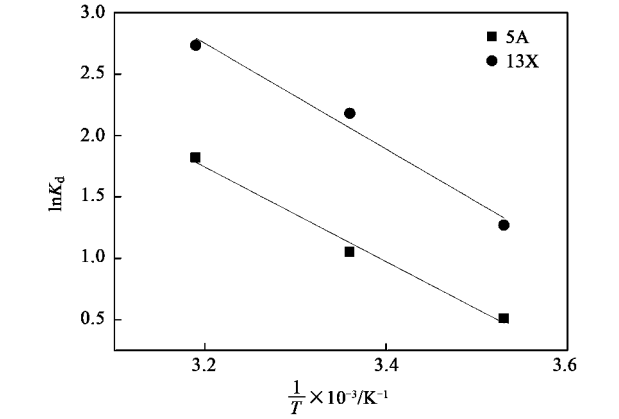


图 5 Van't Hoff 方程拟合沸石分子筛对 OTC 的吸附
Fig. 5 Van't Hoff plot for OTC adsorption on zeolites

3 结论

- (1) 2 种小孔道亲水性沸石分子筛 5A 和 13X 对 OTC 均有较优的吸附性,单层吸附模型能较好地模拟 2 种沸石分子筛的宏观吸附过程;相同条件下 13X 由于能够发挥内孔道的吸附作用,吸附量大于 5A,吸附受温度的影响也要小于 5A.
- (2) pH 通过改变水中 OTC 的离子形态对 2 种分子筛的吸附有较大影响;13X 的吸附受 pH 的影响大于 5A;溶液为中性时 2 种分子筛的吸附量最大.
- (3) 二级动力学方程能较好地描述 2 种分子筛对 OTC 的吸附动力学;吸附平衡后仅调节 pH 就可以分别得到 91% 和 95% 的 OTC 脱附率.
- (4) 2 种分子筛对 OTC 的吸附均属于自发的吸热反应,综合表现为氢键力占主导作用的化学吸附.

参考文献:

- [1] Jagobsen P, Berglind L. Persistence of oxytetracycline in sediments from fish farms [J]. *Aquaculture*, 1988, **70**: 365-370.
- [2] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment [J]. *Chemosphere*, 2006, **65**:725-759.
- [3] Madden J C, Enoch S J, Hewitt M, *et al.* Pharmaceuticals in the environment: Good practice in predicting acute ecotoxicological effects [J]. *Toxicology Letters*, 2009, **185**(2): 85-101.
- [4] Stackelberg P E, Furlong E T, Meyer M T, *et al.* Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant [J]. *Sci Total Environ*, 2004, **329**: 99-113.
- [5] Westerhoff P, Yoon Y, Snyder S, *et al.* Fate of endocrinedisruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 6649-6663.
- [6] Andreozzi R, Canterino M, Lo G R, *et al.* Lincomycin solar photo degradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation [J]. *Water Res*, 2006, **40**: 630-638.
- [7] Costanzo S D, Murby J, Bates J. Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment [J]. *Mar Pollut Bull*, 2005, **51**: 218-223.
- [8] Pei R, Cha J, Carlson K H, Pruden A. Response of antibiotic resistance genes (ARG) to biological treatment in dairy lagoon water [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**: 5108-5113.
- [9] Li K, Yediler A, Yang M, *et al.* Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products [J]. *Chemosphere*, 2008, **72**(3): 473-478.
- [10] Jiao S, Zheng S, Yin D, *et al.* Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria [J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(3): 377-382.
- [11] 王志伟, 王增长. 水源水中有机污染物的类别与处理方法 [J]. *科技情报开发与经济*, 2007, **17**(3): 154-155.
- [12] Pankaj K, Rossman F G, Diana S A. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: Insights on factors affecting its mobility in soil [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(15): 4097-4105.
- [13] 齐会勉. 乌栅土、红壤及其主要组分对土霉素的吸附 [D]. 大连: 大连理工大学, 2009. 19.
- [14] 崔振水. 膨润土/活性炭复合吸附剂对土霉素的吸附性能研究 [J]. *河北化工*, 2006, **29**(3): 17-18.
- [15] 吕亮. 零价铁去除水中土霉素的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2008. 44.
- [16] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 等. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004. 356-409.
- [17] 韩丽杰, 郑红, 马鸿文, 等. 利用 13X 沸石分子筛净化含 NH_4^+ -N 废水的实验研究 [J]. *环境工程学报*, 2008, **2**(11): 1469-1474.
- [18] 黄鑫, 高乃云, 张巧丽. 改性活性炭对镉的吸附研究 [J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2008, **36**(4): 508-513.
- [19] 唐文清, 曾荣英, 冯泳兰, 等. 合成碳羟基磷灰石吸附废水中 Cd^{2+} 的动力学和热力学研究 [J]. *湖南科技大学学报(自然科学版)*, 2006, **21**(4): 92-96.
- [20] Sergei I L, Andrei I L, Olga L G, *et al.* Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2004, **242**: 151-158.
- [21] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. *Process Biochemistry*, 1999, **34**: 451-465.
- [22] 朱亮. 供水水源保护与微污染水体净化 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 29.
- [23] 李十中, 王淀佐, 胡永平, 等. 膜分离法回收土霉素结晶母液中的土霉素 [J]. *中国抗生素杂志*, 2002, **27**: 25-27.
- [24] 汪晶, 薛祯祯, 等. 脂吸附法回收母液中土霉素的实验研究 [J]. *环境科学与技术*, 2008, **31**(10): 26-28.
- [25] Niwas R, Gupta U, Khan A A, *et al.* The adsorption of phosphamidon on the surface of styrenesupported zirconium(IV) tungstophosphate: a thermodynamic study [J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2000, **164**(2-3): 115-119.
- [26] Von O B, Kordel W, Klein W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurement and experience with the applicability of the modified OECD-guideline [J]. *Chemosphere*, 1991, **22**: 285-304.