

煤矸石制备水处理吸附剂的实验研究

陈彬斌^{1*}, 朱海杰², 曹婷², 周阳阳², 成岳^{2#}

¹江西景江安全环保技术有限公司, 江西 景德镇

²景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇

收稿日期: 2022年9月27日; 录用日期: 2022年10月26日; 发布日期: 2022年11月2日

摘要

利用煤矸石对其进行改性处理制备一种吸附剂, 以土霉素为吸附研究对象, 研究溶液pH、振荡时间、吸附剂投加量、土霉素初始浓度和温度等因素对吸附效果的影响, 同时还探究了土霉素吸附过程中的吸附等温线。实验结果表明: 煤矸石与MgSO₄质量比为1:0.5, 活化温度550℃, 活化时间1 h时制备的改性煤矸石吸附效果最好。在此条件下制备的吸附剂其最佳吸附条件: 硫酸镁改性煤矸石投加量为2.5 g/L、吸附时间为1.5 h, 溶液初始浓度为10 mg/L、溶液pH为4, 温度为55℃, 吸附率可达96.99%, 并且最大吸附量为2.17 mg/g, 同时吸附过程中的吸附等温线符合Freundlich吸附等温模型。

关键词

煤矸石, 改性, 土霉素, 吸附

Experimental Study on Preparation of Water Treatment Adsorbent from Coal Gangue

Binbin Cheng^{1*}, Haijie Zhu², Ting Cao², Yangyang Zhou², Yue Cheng^{2#}

¹Jiangxi Jingjiang Safety and Environmental Protection Technology Co., Ltd., Jingdezhen Jiangxi

²Materials Science and Engineering of Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen Jiangxi

Received: Sep. 27th, 2022; accepted: Oct. 26th, 2022; published: Nov. 2nd, 2022

Abstract

An adsorbent was prepared by modifying coal gangue. With oxytetracycline as the adsorption research object, the influence of solution pH, oscillation time, adsorbent dose, initial concentration and temperature on the adsorption effect was studied, and the adsorption isotherm of oxytetra-

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 陈彬斌, 朱海杰, 曹婷, 周阳阳, 成岳. 煤矸石制备水处理吸附剂的实验研究[J]. 世界生态学, 2022, 11(4): 407-416. DOI: 10.12677/ije.2022.114049

cyclin adsorption was also explored. The experimental results show that the mass ratio of gangue to Magnesium sulfate is 1:0.5, the activation temperature is 550°C, and the modified gangue adsorption effect is best at 1 h. The optimal adsorption conditions of the adsorbent prepared under this condition: the addition amount of magnesium sulfate modified coal gangue is 2.5 g/L, the adsorption time is 1.5 h, the initial solution concentration is 10 mg/L, the solution pH is 4, the temperature is 55°C, the adsorption rate can reach 96.99%, and the maximum adsorption amount is 2.17 mg/g. Meanwhile, the adsorption isotherm in the adsorption process meets the Freundlich adsorption isothermal model.

Keywords

Coal Gangue, Modified, Tobramycin, Adsorption

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着经济的高速发展,资源也在不断被消耗,煤矸石作为一种排放量极大的固体废物,每年都将新增至少 2×10^8 t,而且我国历年积存的煤矸石大约有 30×10^8 t,这就使得煤矸石的堆放占用了大量土地资源,据统计约有 6.7×10^4 hm²,而且这个数字仍在增加[1] [2] [3]。因此,如何高效治理和回收利用煤矸石已成为大家非常关注和有待解决的问题。煤矸石与煤相比含碳量低,但是比煤坚硬,一般随着采煤和洗煤而产生。煤矸石的长期堆放占用了大量土地资源造成土地资源的浪费,更重要的是煤矸石还会严重污染环境,引起一系列的环境问题[4] [5]。如煤矸石在自然堆放过程中会发生自燃现象导致有毒有害气体的产生,这些有害气体严重污染大气环境,并且会对附近的居民造成严重威胁,危害他们的身体健康[6] [7] [8]。同时煤矸石在堆放风化过程中产生有害可溶盐及有毒重金属随着雨水淋溶和渗滤进入地下,从而污染地下土壤和水体,导致土壤盐渍化,影响农作物生长以及水体污染,从而危及人体及其它生物的健康。煤矸石常被用作吸附剂,用于去除水中的污染物。然而天然煤矸石活性较低,通过对煤矸石改性可以制得性能优良的吸附剂[9] [10] [11]。

近年来,在自然水体中检测出抗生素的相关消息层出不穷,抗生素的主要源头来自医疗废水、畜禽养殖废水、生活污水。我国是全球抗生素生产和使用大国,抗生素在治疗人畜细菌感染性疾病方面应用广泛[10] [11]。但是抗生素进入生物体内后,只有一部分能被生物体吸收,剩余部分将以原药和代谢产物等形式通过生物的粪便和尿液排出体外。天然细菌群落和生物排出的耐药细菌接触后,会促使天然细菌发生进化,产生更多的耐药菌株,致使抗生素失效,一旦生病,就变得无药可医。因而怎么高效环保并且低成本地对新污染物废水进行有效治理,是非常重要的研究课题[12] [13] [14]。

本研究以煤矸石为原料,通过四因素三水正交实验表优化改性煤矸石的制备条件,制备一种吸附效果更好、期望对水中抗生素有很好的吸附去除效果,扩大煤矸石的利用途径。

2. 材料与方法

2.1. 主要试剂和仪器

化学试剂:氢氧化钠(NaOH),硫酸(H₂SO₄),盐酸(HCl),硫酸锌(ZnSO₄), A.R.国药集团化学试剂有

限公司, 硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), C.P.天津市北辰方正试剂厂, 硫酸镁(MgSO_4), C.P.上海化学试剂总厂, 土霉素片, 天方药业有限公司

实验仪器及设备: 电热鼓风干燥箱(BGZ-9070, 上海博迅实业有限公司), 电子天平(FA1004B, 上海越平科学仪器制造有限公司), 箱式电阻炉(WAS-12-13, 江苏丁山电器保护厂), 恒温加热磁力搅拌器(DF-101S, 河南予华仪器有限责任公司), 台式离心机(TDZ5-WS, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司), 水浴恒温振荡器(SHA-B, 金坛市荣华仪器制造有限公司), 酸度计(990K, 江苏江环分析仪器有限公司), 紫外分光光度计(722, 上海精密科学仪器有限公司), 超纯水机(AKDL-II-16, 成都康宁实验专用纯水设备厂)。X-Ray 仪(D8-ADVANCE, 德国 Bruker 公司), 扫描电镜(JSM-6300, 日本电子公司),

除了以上所用仪器及设备外还需要: 研钵、坩埚、转子、烧杯若干、玻璃棒、量筒、容量瓶若干、移液管、胶头滴管、锥形瓶若干、漏斗、滤纸等。

2.2. 实验方法和过程

1) 先将原料煤矸石破碎, 然后再进行粉碎, 将粉碎的煤矸石再经过 200 目筛子筛分, 得到细煤矸石粉状。

2) 设计正交试验表, 综合考虑选择活化剂的种类、活化剂与煤矸石的配比、活化温度、活化时间为本试验的试验因素, 分别记作 A、B、C 和 D, 进行四因素正交试验, 各个因素均取三水平因素水平表见表 1 所示。

Table 1. Factor of levels

表 1. 因素水平表

水平	试验因素			
	活化剂种类 A	活化剂与煤矸石配比(g/g) B	活化温度(°C) C	活化时间(h) D
1	硫酸锌	1/0.2	550	1
2	硫酸铝	1/0.5	650	2
3	硫酸镁	1/1	750	3

3) 筛分好的细煤矸石粉末与活化剂按表 2 进行试验, 在电阻炉中以一定温度焙烧一定时间样品, 将样品取出后冷却至室温, 然后研磨。

4) 将研磨后的样品各取 10 g, 分别与 50 mL 的浓硫酸(质量分数 98%)混合, 然后再 60°C 下加热搅拌 1 h, 冷却至室温, 然后用去离子水漂洗过滤至滤液为中性。

5) 将过滤后的样品烘干研磨, 并装入样品袋中编号备用。

2.3. 改性煤矸石吸附性能测试

(1) 土霉素的标准曲线

土霉素标准溶液的配制: 配制 300 mg/L 的土霉素溶液, 分别用 6 支容量瓶用稀释倍数法配制 3、6、9、12、15、18 mg/L 的土霉素标液。土霉素最大吸收波长为 355.00 nm, 所以用 722 型紫外分光光度计在 355.00 nm 下测定土霉素标准溶液的吸光度, 根据实验数据绘制出土霉素标准曲线, 得到土霉素标准曲线方程: $A = 0.0156C + 0.0048$, $R^2 = 0.9992$ (A 为吸光度, C 为浓度, mg/L)。

分别对改性煤矸石用活化剂的种类、活化剂与煤矸石的配比、活化温度、活化时间进行正交实验研

究。采用对霉素废水的吸附去除效果评价。根据公式(1)和公式(2)计算土霉素的吸附率和吸附量:

$$R = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中: R ——吸附率, %;

C_0 ——初始土霉素溶液的浓度, mg/L;

C ——平衡土霉素溶液的浓度, mg/L。

$$q = \frac{c_0 - c_e}{m} \times V \quad (2)$$

式中 q ——吸附量, mg/g;

V ——溶液体积, L;

C_0 ——初始土霉素溶液的浓度, mg/L;

C_e ——平衡土霉素溶液的浓度, mg/L;

m ——分子筛的质量, g。

3. 结果与讨论

3.1. 正交实验

配置 30 mg/L 土霉素溶液, 分别取 100 mL, 然后加入 9 种不同的样品, 每次加入 1 g/L, 在 25℃ 条件下振荡 1 h, 然后取 5 mL 溶液通过 0.22 μm 滤膜, 用比色皿测待测液的吸光度, 记录数据, 根据公式计算去除率, 之后对数据进行分析处理, 实验结果见表 2。

Table 2. Test scheme and experimental results

表 2. 试验方案及实验结果

试验号	A	B	C	D	去除率(%)
1	1 (硫酸锌)	1 (1/0.2)	1 (550)	1 (1)	49.21
2	1	2 (1/0.5)	2 (650)	2 (2)	43.87
3	1	3 (1/1)	3 (750)	3 (3)	46.22
4	2 (硫酸铝)	1	2	3	44.51
5	2	2	3	1	44.08
6	2	3	1	2	47.93
7	3 (硫酸镁)	1	3	2	41.73
8	3	2	1	3	58.31
9	3	3	2	1	51.26
k_1	46.43	45.15	51.82	48.18	
k_2	45.51	48.77	46.55	44.51	
k_3	50.43	48.47	44.01	49.68	
极差 R	4.92	3.62	7.81	5.17	

根据试验结果分析得到 $A_3B_2C_1D_3$ 为本次试验的最优水平因素组合, 即改性煤矸石的最有制备工艺条

件为硫酸镁与煤矸石配比(g/g)为 1:0.5, 活化温度为 550°C, 活化时间为 3 h。

3.2. 改性煤矸石投加量对吸附效果的影响

用量筒取 6 份 100 mL 浓度为 30 mg/L 的土霉素溶液, 分别按 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 g/L 投加改性煤矸石, 放入水浴振荡器振荡 1.5 h, 然后用滤膜过滤, 用紫外分光光度计测定吸光度, 并且进行数据处理后作图。图 1 为投加量对吸附效果影响的结果: 一开始随着吸附剂投加量的不断增加, 土霉素的去除率也逐渐增大, 投加量超过 2.5 g/L 时降解率开始减小, 而当吸附剂的投加量为 1.0 g/L 时土霉素的吸附量最大, 此后吸附量就随着投加量的增加而减小。由图 1 可知投加量为 2.5 g/L 时降解效果最好。

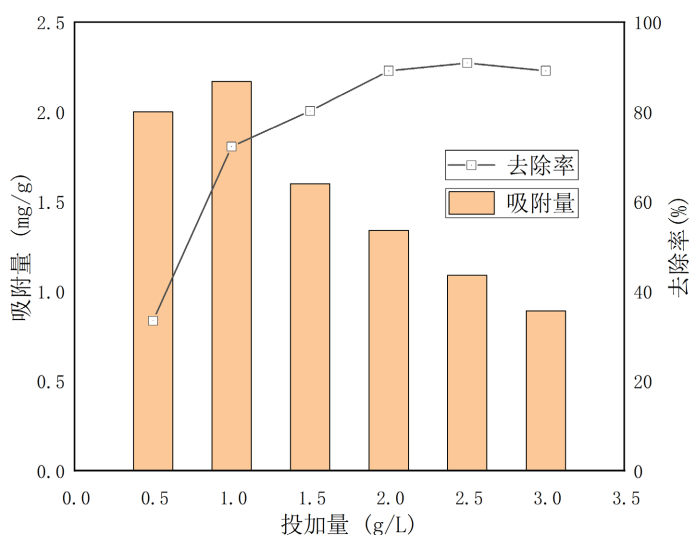


Figure 1. Effect of adding dosage on adsorption effect

图 1. 投加量对吸附效果影响

3.3. pH 对吸附效果的影响

用盐酸和氢氧化钠调节 30 mg/L 100 mL 土霉素溶液的 pH, 将其 pH 分别调至 4、5、6、7、8、9, 再向不同 pH 值的废水中加入 2.5 g/L 改性煤矸石, 再放入水浴振荡器振荡 1.5 h, 然后用滤膜过滤, 用紫外分光光度计测定吸光度, 记录数据, 并且进行数据处理后作图。图 2 为 pH 对吸附效果的影响结果: 由图 2 可知, 随着 pH 的增加, 煤矸石的去除率和吸附量也在逐渐减小, 这是因为土霉素的解离常数是 3.57 和 7.47, 所以当溶液 pH < 3.5 时, 土霉素主要是以阳离子形态存在; 当 3.5 < pH < 7.7 时, 土霉素主要是以阴、阳离子形态存在; 当 pH > 7.7 时, 土霉素主要是以阴离子形态存在。当 pH = 4 时, 土霉素的吸附量最大, 这时煤矸石表面的阴离子会与阴、阳离子形态的土霉素相互作用。随着溶液 pH 值的升高, 阴离子形态的抗生素增多, 阳离子形态的抗生素减少, 阴离子形态的抗生素会抑制煤矸石的吸附反应, 所以土霉素在碱性条件下不利于吸附反应的进行。

3.4. 振荡时间对吸附效果的影响

取 100 mL 浓度为 30 mg/L 的土霉素溶液, 加入 2.5 g/L 改性煤矸石, 盖上锥形瓶塞, 然后放进水浴恒温振荡器中振荡 1.5 h, 每 15 min 取出 3 mL, 然后用滤膜过滤, 用紫外分光光度计测定吸光度(测量完成后将溶液倒回原来反应容器中), 记录数据, 并且进行数据处理后作图。图 3 时振荡时间对吸附效果的影响结果, 由图 3 可以看出土霉素在前 30 min 快速吸附, 有一个较高的吸附速率, 而在 30 min 后吸附速

率逐渐减小直至吸附达到平衡。土霉素在 75 min 左右达到吸附平衡，其平衡吸附量为 1.10 mg/g。

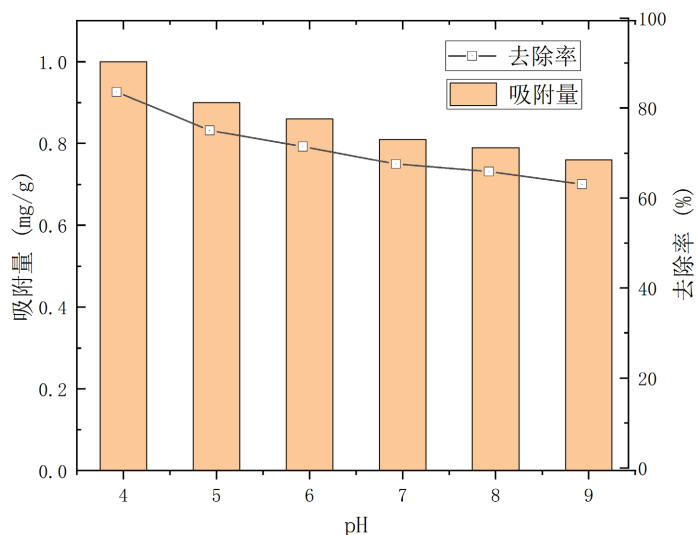


Figure 2. Effect of pH on the adsorption effect

图 2. pH 对吸附效果的影响

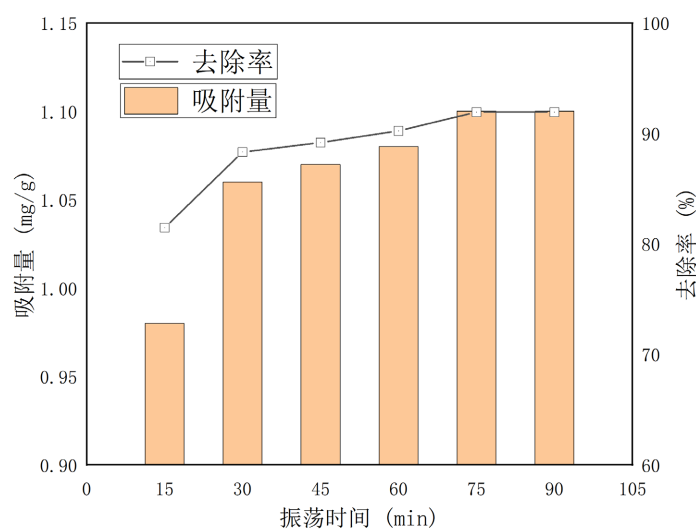


Figure 3. Effect of the oscillation time on the adsorption effect

图 3. 振荡时间对吸附效果的影响

3.5. 土霉素初始浓度对吸附效果的影响

向浓度为 10、20、30、40、50、60 mg/L 的 100 mL 的土霉素溶液中加入 2.5 g/L 煤矸石吸附剂，放入水浴振荡器振荡 1.5 h，然后用滤膜过滤，用紫外分光光度计测定吸光度，记录数据，并且进行数据处理后作图。图 4 为土霉素初始浓度对吸附效果影响的结果。由图可知，在初始浓度为 10~60 mg/L 时，土霉素的吸附量与其初始浓度成正比，而土霉素的去除率与其初始浓度成反比。这是因为一定量的吸附剂都有一个饱和吸附量，土霉素的初始浓度变化其饱和吸附量也会变化，当吸附量达到饱和吸附量时，吸附剂就不能再吸附土霉素了，所以去除率才会随着土霉素的浓度增加而逐渐降低。

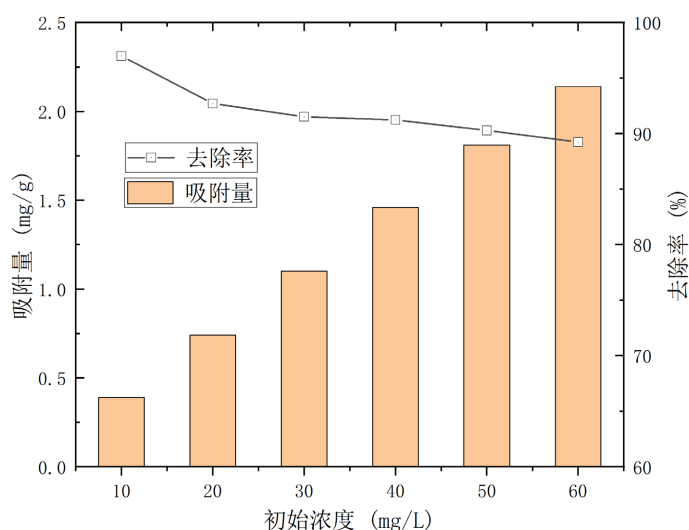


Figure 4. Effect of the initial concentration on the adsorption effect
图 4. 初始浓度对吸附效果的影响

3.6. 温度对吸附效果的影响

用量筒取 6 份 100 mL 浓度为 30 mg/L 的土霉素溶液，加入 2.5 g/L 煤矸石吸附剂，在 25℃、35℃、45℃、55℃、65℃、75℃ 下水浴加热振荡 1.5 h，然后用滤膜过滤，用紫外分光光度计测定吸光度，记录数据，并且进行数据处理后作图。图 5 为温度对吸附效果影响的结果，由图可知，温度在 25℃~55℃ 时，土霉素的去除率会随温度的升高而增加，并且在 55℃ 达到峰值，此时土霉素的去除率为 93.44%，吸附量为 1.12 mg/g。而当温度大于 55℃ 时去除率会随温度的升高而下降。

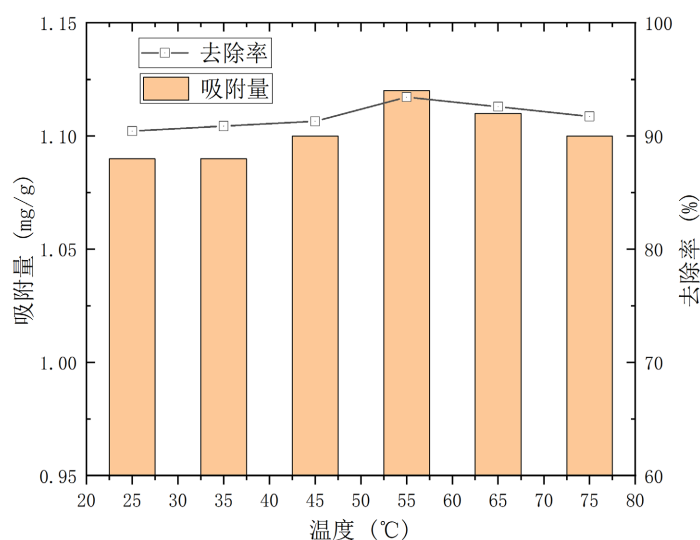


Figure 5. Effect of temperature on the adsorption effect
图 5. 温度对吸附效果的影响

3.7. 吸附等温线

在不同温度下，将 300 mg/L 的土霉素溶液分别稀释至 20、30、40、50、60 mg/L 各 100 ml，调节 pH

为4, 加入 2.5 g/L 改性煤矸石, 盖上锥形瓶瓶盖, 放入水浴振荡器振荡, 用滤膜过滤, 然后用紫外分光光度计测定吸光度。将测得实验数据用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程进行拟合, 拟合方程式见式(3)和(4)。

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m k_1 C} \quad (3)$$

$$\lg q = \lg k + \frac{1}{n} \lg C \quad (4)$$

式中: q_m ——吸附质的极限吸附量, mg/g;

q ——平衡吸附量, mg/g;

C ——吸附平衡浓度, mg/L;

k_1 ——Langmuir 常数;

k ——Freundlich 常数;

n ——常数, 通常大于 1, 一般认为: $1/n$ 介于 0.1~0.5 之间, 则物质容易吸附, 而当 $1/n > 2$ 时物质难以吸附。

实验过程中记录的数据见表 3。

Table 3. Experimental data

表 3. 实验数据

浓度(mg/L)	20	30	40	50	60
温度/K			298.15		
吸光度 A	0.027	0.044	0.059	0.080	0.105
平衡吸附量(mg/g)	0.74	1.10	1.46	1.81	2.14
平衡浓度(mg/L)	1.46	2.55	3.51	4.85	6.46
温度/K			308.15		
吸光度 A	0.021	0.035	0.049	0.063	0.081
平衡吸附量(mg/g)	0.76	1.12	1.48	1.85	2.20
平衡浓度(mg/L)	1.07	1.97	2.87	3.76	4.92
温度/K			318.15		
吸光度 A	0.016	0.029	0.043	0.057	0.073
吸附量(mg/g)	0.77	1.14	1.50	1.86	2.22
平衡浓度(mg/L)	0.75	1.58	2.48	3.38	4.40

将实验数据用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程进行拟合, 拟合后得到两个方程的参数见表 4。

Table 4. Parameters of the Langmuir and Freundlich isothermal adsorption equations

表 4. Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程参数

温度 (K)	Langmuir			Freundlich		
	q_m	k_1	R^2	k	n	R^2
298.15	4.57	0.1320	0.9952	0.5672	1.3782	0.9966
308.15	4.04	0.2117	0.9898	0.7125	1.4162	0.9980
318.15	2.98	0.4499	0.9778	0.8925	1.6711	0.9961

由表 4 可知, Langmuir 和 Freundlich 这两种等温吸附方程都可以较好的描述改性煤矸石对土霉素的吸附性能, 但是 Freundlich 等温吸附方程的相关系数比 Langmuir 等温吸附方程的更高, 可以更好的描述改性煤矸石的吸附性能, 且 $1/n$ 在 0~1, 表明改性煤矸石表面吸附容易进行。此外, 随着温度的升高, k 值也在增大, 吸附量也随之增加, 这表明在一定的温度范围内升高温度有利于吸附反应的进行。

原煤矸石主要成分 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等, 其结构呈多边形层状堆叠结构, 具有较好的结晶度, 经过改性之后, 煤矸石的层状结构坍塌, 石英的结晶态消失, 表面粗糙, 同时硫酸镁具有吸水性, 和原料反应使它的水分减少, 加热过程中水蒸气逸出形成孔洞, 增加了样品比表面积和孔隙率, 对吸附土霉素产生了积极的影响。

天然煤矸石经过改性之后主要结构并没改变, 其主要成分还是石英和高岭石, 但是煤矸石中有些组分与酸反应, 溶于酸中, 使得煤矸石的孔隙率显著增加, MgSO_4 的就负载到煤矸石的表面或者层间空隙中。 MgSO_4 具有导电性, 土霉素具有吸电子能力极强的氟元素, 会与吸附剂表面电荷发生静电吸引, 还会与吸附剂形成 π - π 键[15], 利于吸附反应的进行。同时高温煅烧破坏了煤矸石中高岭石的晶面结构, 增加了晶格缺陷, 使它转化为无定形偏高岭石。这些都对吸附产生积极影响。

3.8. 改性煤矸石物化性能表征

图 6 是改性煤矸石和原料煤矸石的 XRD 和 SEM 图, 由 XRD 图可知, 天然煤矸石经过改性之后形貌与原样品的位置无明显偏离, 其主要成分是石英和高岭石, 但出现了 MgSO_4 的吸收峰, 分析认为这是由于煤矸石中的组分(SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO)与酸反应, 使煤矸石孔隙率显著增加, MgSO_4 负载到煤矸石的表面或层间空隙中。从图中我们可以看出石英和高岭石的衍射峰强度明显降低, 这可能是由于高温煅烧破坏了煤矸石中高岭石的晶面结构, 增加了晶格缺陷, 使它转化为无定形偏高岭石。

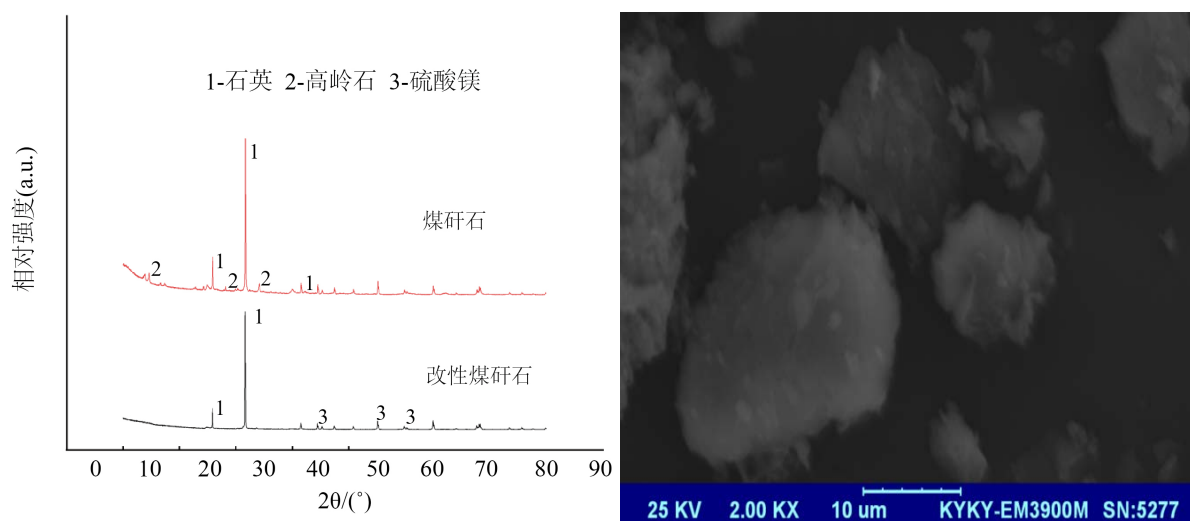


Figure 6. The XRD and SEM map of the modified coal gang
图 6. 改性煤矸石的 XRD 和 SEM 图谱

如图 6 SEM 测试可以看出样品的表面结构, 由图中可以看到样品分散性比较好, 粒度在几十微米。原煤矸石主要成分 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等。其结构呈多边形层状堆叠结构, 具有较好的结晶度[16]。经过改性之后, 煤矸石的层状结构坍塌, 石英的结晶态消失, 增加了样品比表面积和孔隙率, 对吸附土霉素产生了积极的影响。

4. 结论

1) 选择活化剂的种类、活化剂与煤矸石的配比、活化温度、活化时间四个因素作为正交试验的影响因素, 各个因素均取三水平。分析结果确定此次试验的最优组合为 $A_3B_2C_1D_3$, 即改性煤矸石的最优制备工艺条件为以硫酸镁为活化剂, 硫酸镁与煤矸石的质量比为 1:0.5, 活化温度为 550℃, 活化时间为 3 h。

2) 采用 XRD、SEM 等表征表明, 煤矸石改性之后形貌与原样品的位置无明显偏离, 其主要成分是石英和高岭石。但石英和高岭石的衍射峰强度降低, 这是由于高温煅烧破坏了煤矸石中高岭石的晶面结构, 增加了晶格缺陷, 转化为无定形偏高岭石。改性煤矸石分散性比较好, 粒度在几十微米。煤矸石的层状结构坍塌, 石英的结晶态消失, 增加了样品比表面积和孔隙率, 对吸附土霉素产生了积极的影响。

3) 改性煤矸石对土霉素的吸附试验结果表明: 改性煤矸石投加量为 2.5 g/L、吸附时间为 1.5 h, 溶液初始浓度为 10 mg/L、溶液 pH 为 4, 温度为 55℃时, 改性煤矸石的吸附效果最好, 土霉素的吸附率可达 96.99%, 并且最大吸附量为 2.17 mg/g。

参考文献

- [1] 梁永生. 煤矸石资源化利用现状与进展研究[J]. 能源与节能, 2019(1): 72-73.
- [2] 王爱国, 朱愿愿, 徐海燕, 等. 混凝土用煤矸石骨料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(7): 2076-2086.
- [3] Jabłońska, B., Kityk, A.V., Busch, M. and Huber, P. (2017) The Structural and Surface Properties of Natural and Modified Coal Gangue. *Journal of Environmental Management*, **190**, 80-90. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.055>
- [4] Cao, Z., Cao, Y.D., Dong, H.J., Zhang, J.S. and Sun, C.B. (2016) Effect of Calcination Condition on the Microstructure and Pozzolanic Activity of Calcined Coal Gangue. *International Journal of Mineral Processing*, **146**, 23-28. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.11.008>
- [5] 张梦瑶. 改性煤矸石吸附剂的制备及其去除水中磷的研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 西南交通大学, 2020.
- [6] 杨琦, 安然, 李平. 碱改性煤矸石吸附剂的制备条件[J]. 石油化工应用, 2017, 36(7): 117-119.
- [7] 王婷, 牛文静. 改性煤矸石吸附染料废水中甲基橙性能的研究[J]. 皮革与化工, 2018, 35(6): 16-20.
- [8] Ellis, J.B. (2006) Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in Urban Receiving Waters. *Environmental Pollution*, **144**, 184-189. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.12.018>
- [9] Ternes, T.A., et al. (2004) A Rapid Method to Measure the Solid-Water Distribution Coefficient (Kd) for Pharmaceuticals and Musk Fragrances in Sewage Sludge. *Water Research*, **38**, 4075-4084. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.015>
- [10] 史娟. 汉中稻壳活性炭改性及吸附水中磺胺类抗生素的研究[J]. 粮食与油脂, 2022, 35(4): 94-99.
- [11] Moussavi, G., et al. (2013) Preparation, Characterization and Adsorption Potential of the NH_4Cl -Induced Activated Carbon for the Removal of Amoxicillin Antibiotic from Water. *Chemical Engineering Journal*, **217**, 119-128. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.069>
- [12] 王余. 生物质活性炭的氨基改性及其对水中磺胺类抗生素的吸附机理研究[D]: [硕士学位论文]. 福州: 福建农林大学, 2019.
- [13] Li, H.Q., et al. (2020) Ultrahigh Adsorbability towards Different Antibiotic Residues on Fore-Modified Self-Functionalized Biochar: Competitive Adsorption and Mechanism Studies. *Journal of Hazardous Materials*, **390**, Article ID: 122127. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122127>
- [14] 王增双. 煤矸石及其改性产品对抗生素吸附特性的研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2017.
- [15] 张凤娥, 张坤. 改性煤矸石吸附废水中磷酸盐的研究[J]. 安全与环境学报, 2021, 21(6): 2774-2780. <https://doi.org/10.13637/j.issn.1009-6094.2020.1476>
- [16] 张坤. 改性煤矸石吸附剂制备及其对含磷废水吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 常州: 常州大学, 2021. <https://doi.org/10.27739/d.cnki.gjsgy.2021.000481>