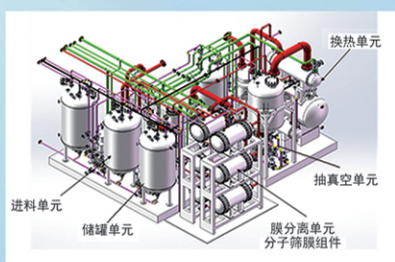




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

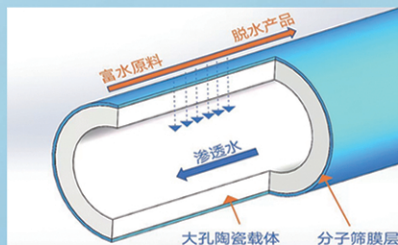


国家自然科学基金二等奖 成果转化

IChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

桉木屑-含油污泥基磁性活性炭吸附 盐酸环丙沙星的性能

陆星羽, 邓晓烨, 李英杰, 申航宇, 陈丛瑾*, 童张法

(广西大学 化学化工学院 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 广西 南宁 530004)

摘要: 以富含铁元素的含油污泥 (OS) 和来源丰富的桉木屑 (ES) 为原料、 K_2CO_3 为活化剂, 经一步法制备了桉木屑-含油污泥基磁性活性炭 (MAC)。采用 SEM、 N_2 吸附-脱附、FTIR、XPS、XRD 和振动样品磁强计对 MAC 进行了表征。通过批量吸附实验, 考察了 MAC 吸附去除盐酸环丙沙星 (CIP) 的影响因素, 评价了在不同 pH、共存离子和腐植酸的环境中, MAC 吸附去除 CIP 的性能, 并探究了其吸附过程和吸附机理。结果表明, 焙烧温度 850 $^{\circ}C$ 、 $m(OS):m(ES)=1:1$ 制备的 MAC850 比表面积为 782.432 m^2/g ; 当 CIP 初始质量浓度为 150 mg/L、自然 pH (pH=4.6)、环境温度 308 K、MAC850 用量 0.6 g/L 时, MAC850 对 CIP 的吸附在 420 min 达到平衡, 平衡吸附量为 232.38 mg/g; MAC850 具有良好的抗离子和腐植酸干扰能力, 溶液 pH 在 4~8 时, MAC850 对 CIP 的去除率均在 85% 以上; MAC850 经 6 次循环吸附再生后, 对 CIP 的去除率为 89.38%。CIP 在 MAC850 上的吸附动力学过程与拟二级动力学模型相符, 吸附等温线模型符合 Langmuir 模型。CIP 在 MAC850 上是单层表面化学吸附, 吸附过程是自发进行的吸热过程, 是静电相互作用、氢键作用和 $\pi-\pi$ 堆积相互作用共同促进的结果。

关键词: 含油污泥; 盐酸环丙沙星; 桉木屑; 磁性活性炭; 吸附机理; 水处理技术

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 02-0420-11

Adsorption properties of ciprofloxacin hydrochloride on magnetic activated carbon based on eucalyptus sawdust and oil sludge

LU Xingyu, DENG Xiaoye, LI Yingjie, SHEN Hangyu, CHEN Congjin*, TONG Zhangfa

(Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China)

Abstract: Magnetic activated carbon (MAC) was prepared *via* one step reaction of iron-rich oily sludge (OS) and eucalyptus (ES) sawdust with K_2CO_3 as activator, and characterized by SEM, BET, FTIR, XPS, XRD and vibrating sample magnetometer. The influencing factors of ciprofloxacin hydrochloride (CIP) removal *via* MAC adsorption, like pH, co-existing ions and humic acid, were analyzed through batch adsorption experiments, with the adsorption process and mechanism further explored. The results showed that MAC850 prepared at calcination temperature 850 $^{\circ}C$ and $m(OS):m(ES)=1:1$ exhibited a specific surface area of 782.432 m^2/g . Under the conditions of initial CIP mass concentration of 150 mg/L, nature pH (pH=4.6), temperature of 308 K and MAC850 dosage of 0.6 g/L, the CIP adsorption reached equilibrium at 420 min, with the equilibrium adsorption capacity of 232.38 mg/g. MAC850 showed good resistance against ions and humic acid interference, and the CIP removal rate was above 85% when the solution pH was 4~8. After six recycling of MAC850, the CIP removal rate was maintained at 89.38%. The CIP adsorption kinetics *via* MAC850 was consistent with the pseudo-second-order kinetic model, and the

收稿日期: 2024-01-22; 定用日期: 2024-03-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240080

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31660183); 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室主任基金项目 (2022Z007)

作者简介: 陆星羽 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: 286823482@qq.com. 联系人: 陈丛瑾 (1970—), 女, 教授, E-mail: gxdccj@163.com.

adsorption isotherm model was fitted well with the Langmuir model. The adsorption of CIP on MAC850 was a single surface chemical adsorption and a spontaneous endothermic process, which was the result of electrostatic interaction, hydrogen bonding and π - π packing interaction.

Key words: oily sludge; ciprofloxacin hydrochloride; eucalyptus sawdust; magnetic activated carbon; adsorption mechanism; water treatment technology; water treatment technology

含油污泥(OS)是由碳氢化合物、水、金属和固体颗粒结合而成的复杂混合物,是石油产业中最主要的固体废弃物之一^[1]。目前,对含油污泥的处理大多是以资源化、减量化和无害化为原则,主要的处理方法有阴燃法^[2]、溶剂萃取法^[3]和热解法^[4]等,其中,热解法作为处理含油污泥的新型处理工艺,具有可以大幅减容减量的优点,在有效回收其中的油气资源的同时,产生的热解炭还可以改变含油污泥作为一种传统危险废弃物^[5]的特性。含油污泥热解残渣中以炭和无机矿物质居多,可通过热解法制备污染物吸附剂。含油污泥来源不同,成分有着较大差异,因此,热解得到的炭材料性质也不同。MOHAMMADI 等^[6]用含油污泥制备得到的活性炭的比表面积为 327.97 m²/g;樊相汝等^[7]用含油污泥和软锰矿制备的活性炭的比表面积为 464.409 m²/g。含油污泥制得的活性炭有着孔隙结构不发达和比表面积小等缺点,加入一定比例的生物质可以提高含油污泥基活性炭的品质^[8]。桉树的生长周期短,在广西被广泛种植,每年都有大量桉木屑(ES)被废弃,因此,桉木屑来源丰富。桉木屑含有丰富的纤维素和木质素,具有灰分低和固定碳含量高等特点,能够改善含油污泥基活性炭的孔隙结构^[8]。

盐酸环丙沙星(CIP)是第三代氟喹诺酮类抗生素,因其抗菌效果好,被广泛应用在预防和治疗细菌性疾病中。而大多数抗生素很难被人类和动物完全吸收,未被吸收的抗生素排放到自然界中,会造成严重的环境污染问题,中国地表水和地下水中 CIP 的质量浓度可达到 1729 和 28130 ng/L^[9],城市废水中可达到 0.5 mg/L^[10],在制药厂污水中可达到 50 mg/L^[11],因此,需要开发成本低廉、能够高效去除水中 CIP 的材料。目前,通常采用吸附法^[12]、光降解^[13]和高级氧化技术^[14]等对含 CIP 废水进行处理。其中,吸附法具有易于操作、低成本、容易再生和没有中间污染物产生等优点,已被广泛应用。活性炭被广泛应用在吸附法中,普通的活性炭在吸附后难以回收循环使用,容易造成二次污染。磁性活性炭不仅具备活性炭比表面积大和孔隙发达等特点,还具有良好的磁性能,在外加磁场下能够快速从水体中分离回收,引入磁性材料制备磁性活性炭,可以解决活性炭难以回收的缺点。

本文拟以高铁含油污泥(铁来源于原油开采过程的含铁絮凝剂等试剂和从油井携带的储层矿物)和桉木屑(ES)为原材料、K₂CO₃为活化剂,采用同步炭化活化法(一步法)来制备磁性活性炭,并用于处理抗生素废水,采用批量吸附实验,评估磁性活性炭去除 CIP 的能力,探究其吸附过程和吸附机理。以期对 CIP 废水处理提供参考,并为含油污泥和桉木屑资源化、减量化和无害化提供理论依据,达到降低环境污染和“以废治废”的目的。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

桉木屑,广西高峰林场;含油污泥,其灰分由 X 射线荧光光谱仪分析,测试结果如表 1 所示,除铁元素之外的重金属质量分数低,为高含铁含油污泥,河南南阳油田;K₂CO₃、NaOH、NaCl、NH₄Cl、MgCl₂·CaCl₂·2H₂O、NaNO₃、Na₂SO₄、Na₃PO₄·12H₂O, AR, 广东光华科技股份有限公司;浓盐酸(质量分数 36%~38%), AR, 成都市科隆化学试剂有限公司;Na₂CO₃、无水乙醇(EtOH), AR, 国药集团化学试剂有限公司;CIP、腐植酸(HA), AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司。

ZSX Primus III+型 X 射线荧光光谱仪(XRF)、D/MAX 2500V 型 X 射线衍射仪(XRD),日本 Rigaku 公司;MIRA LMS 型扫描电子显微镜(SEM),捷克 TESCAN 公司;ASAP 2460 型比表面积及孔径分析仪,美国麦克仪器公司;VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国 Bruker 公司;K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;7410 型振动样品磁强计(VSM),美国 Lakeshore 公司;Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度电位仪,英国 Malvern 仪器有限公司;UV-5100 型紫外-可见分光光度计,上海元析仪器有限公司。

表 1 含油污泥灰分的 XRF 元素分析
Table 1 XRF elemental analysis of oily sludge ash

化合物	质量分数/%	化合物	质量分数/%	化合物	质量分数/%
Fe ₂ O ₃	68.29	CaO	3.97	MgO	0.84
SiO ₂	8.21	TiO ₂	2.43	V ₂ O ₅	0.39
Al ₂ O ₃	6.38	Na ₂ O	1.57	BaO	0.28
SO ₃	5.31	P ₂ O ₅	1.40	其他	0.93

1.2 活性炭的制备

将含油污泥干燥粉碎后,按 $m(\text{OS}) : m(\text{ES}) = 1 : 1$ 与桉木屑研磨混合形成混合物;再以 $m(\text{混合物}) : m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1 : 1.5$ 加入 K_2CO_3 混合均匀后,置于 N_2 气氛保护的管式炉中,升温至 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 90 min ,冷却至室温用去离子水洗至 $\text{pH}=7$,干燥、研磨、过筛(200目)后,得到含油污泥基磁性活性炭(MAC),记为 MAC850。

调整焙烧温度为 750 、 800 、 $900\text{ }^\circ\text{C}$,其他条件不变,制备得到的 MAC 分别记为 MAC750、MAC800、MAC900。

调整 $m(\text{OS}) : m(\text{ES}) = 2 : 1$ 、 $1 : 2$,其他条件不变,制备得到的 MAC 分别记为 MAC850(2:1)、MAC850(1:2)。

在温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $m(\text{OS}) : m(\text{ES}) = 1 : 1$ 的条件下,未经 K_2CO_3 活化制备的 MAC,记为 OEC;在温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$,不加入桉木屑,经 $m(\text{OS}) : m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1 : 1.5$ 的 K_2CO_3 活化制备的 MAC,记为 OAC。

1.3 表征方法和性能测试

SEM 测试:取微量样品直接粘到导电胶上喷金处理,加速电压 3 kV 。比表面积及孔径测试:脱气温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$,脱气时间 10 h ,在 77 K 液氮条件下,对样品进行 N_2 吸附-脱附测试。VSM 测试:室温下对样品进行磁性能测试。XPS 测试:激发源为 Al K_α 射线,工作电压 12 kV ,灯丝电流 6 mA 。FTIR 测试:溴化钾压片法,波数范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。XRD 测试:铜靶,扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率 $10\text{ (}^\circ\text{)}/\text{min}$ 。Zeta 电位测试:室温下采用纳米粒度电位仪对样品进行测试。

1.4 吸附实验

批量吸附实验均在 150 mL 锥形瓶中进行。取 50 mL 一定质量浓度(50 、 100 、 150 、 200 、 250 、 300 、 350 mg/L)的 CIP 水溶液,加入一定用量(质量浓度为 0.2 、 0.3 、 0.4 、 0.5 、 0.6 、 0.7 、 0.8 g/L)的 MAC,在 308 K 、 150 r/min 的恒温振荡器中吸附一定时间($0\sim 22\text{ h}$)后过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜,通过紫外-可见分光光度计在波长(λ) 277 nm 处测定滤液的吸光度^[14],根据 CIP 水溶液质量浓度(x , mg/L) - 吸光度(y)标准曲线($y=0.0948x-0.0259$, $R^2=0.9995$)计算滤液中 CIP 的质量浓度。吸附量和去除率根据式(1)和(2)进行计算:

$$q_t = \frac{(\rho_0 - \rho_t) \times V}{m} \quad (1)$$

$$R/\% = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: q_t 为吸附 t 时的吸附量, mg/g ; ρ_0 、 ρ_t 、 ρ_e 分别为 CIP 初始质量浓度、吸附 t 时的质量浓度、吸

附平衡时的质量浓度, mg/L ; V 为 CIP 的溶液体积, 0.05 L ; m 为吸附剂用量, g 。

1.5 环境因素考察实验

1.5.1 pH 对吸附性能的影响

使用浓度 0.1 mol/L NaOH 水溶液和盐酸调节初始质量浓度为 150 mg/L 的 CIP 水溶液 pH ($3\sim 9$),取 50 mL CIP 上述水溶液于 150 mL 锥形瓶中,加入 30 mg MAC,在 308 K 、 150 r/min 的恒温振荡器中吸附 420 min 。吸附结束后过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜,测定滤液的吸光度,根据标准曲线计算滤液中 CIP 的质量浓度。根据式(1)和(2)计算吸附量和去除率。

1.5.2 离子和 HA 对吸附性能的影响

取 50 mL 初始质量浓度为 150 mg/L 的 CIP 水溶液于 150 mL 锥形瓶中,分别加不同质量 NaCl 、 NH_4Cl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 NaNO_3 、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 和 HA,确保溶液中 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 的浓度为 150 mmol/L ,HA 质量浓度为 150 mg/L ,后续操作同 1.5.1 节。

1.6 再生吸附性能实验

为了探究 MAC 的再生性和稳定性,在吸附实验结束后用磁铁回收 MAC,用质量分数 25% 的 NaOH 乙醇溶液进行脱附,去离子水洗涤后在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥,回收的 MAC 用于下一次吸附实验。

MAC 在酸性条件下,其负载的铁离子有浸出的可能,采用邻菲罗啉分光光度法^[15]测定铁离子浸出质量浓度。

1.7 吸附动力学实验

取 50 mL 初始质量浓度为 150 、 200 mg/L 的 CIP 水溶液于 150 mL 锥形瓶中,加入 30 mg MAC,在 308 K 、 150 r/min 下恒温振荡吸附,在不同时间取样过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜后测定滤液的吸光度,根据标准曲线计算滤液中 CIP 的质量浓度。根据式(1)和(2)计算吸附量和去除率。采用式(3)的拟一级动力学模型、式(4)的拟二级动力学模型和式(5)的颗粒内扩散模型对实验数据进行拟合,根据相关系数(R^2)和式(6)的平均相对误差(MRE)方程来判断模型拟合效果。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$q_t = k_3 t^{\frac{1}{2}} + C \quad (5)$$

$$\text{MRE} = \frac{1}{n} \sum \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right| \quad (6)$$

式中: q_e 、 q_t 分别为平衡吸附量、 t 时的吸附量, mg/g ; k_1 为拟一级动力学速率常数, min^{-1} ; k_2 为拟二级动力学速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; k_3 为颗粒内扩散速率常

数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$; t 为吸附时间, min ; C 为常数;
 q_{exp} 、 q_{cal} 分别为实际吸附量、理论吸附量, mg/g 。

1.8 吸附等温线及热力学实验

取 50 mL 初始质量浓度为 50、100、150、200、250 mg/L 的 CIP 水溶液于 150 mL 锥形瓶中, 加入 30 mg MAC, 在 298、308、318、328 K 的恒温振荡器中吸附 420 min, 吸附结束后过 0.22 μm 滤膜, 测定滤液的吸光度, 根据标准曲线计算滤液中 CIP 的质量浓度。根据式 (1) 和 (2) 计算吸附量和去除率。采用式 (7) 的 Langmuir 模型、式 (8) 的 Freundlich 模型和式 (9) 的 Temkin 模型对实验数据进行拟合, 热力学参数根据方程 (10) ~ (12) 的 Van't Hoff 方程计算。

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{\rho_e}{q_m} \quad (7)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln \rho_e + \ln K_F \quad (8)$$

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln \rho_e \quad (9)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

$$K_d = \frac{q_e}{\rho_e} \quad (11)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (12)$$

式中: ρ_e 为吸附质在平衡时的质量浓度, mg/L ; q_e 、 q_m 分别为平衡吸附量、理论最大吸附量, mg/g ; K_L 为 Langmuir 常数, L/mg ; K_F 为 Freundlich 吸附常数, $(\text{mg}/\text{g})(\text{L}/\text{mg})^{1/n}$; n 为与吸附强度相关的 Freundlich 常数; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; b_T 为 Temkin 常数, J/mol ; A_T 为 Temkin 常数, mg/L ; K_d 为吸附平衡常数; ΔH 为吸附标准焓变, kJ/mol ; ΔS 为吸附标准熵变, $\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; ΔG 为吸附标准吉布斯自由能, kJ/mol ; T 为绝对温度, K 。

2 结果与讨论

2.1 MAC 的表征

2.1.1 SEM 分析

图 1 为 MAC850、OEC、OAC 的 SEM 图和 MAC850 的 EDS 元素分布图。

从图 1 可以看出, MAC850 表面平滑, 内部呈现重叠的蜂窝状结构, 存在很多孔道和沟槽 (图 1a、b), 这有利于提供更多的吸附位点和更大的比表面积; 未经 K_2CO_3 活化的 OEC 堆积密实、孔道较少 (图 1c、d); 未添加桉木屑仅以含油污泥为原料的活性炭 OAC 的表面呈现片状、孔隙少且偏大 (图 1e、f)。MAC850 中 Fe 元素分布不均 (图 1g), 可能是含油污泥的组成复杂造成的。

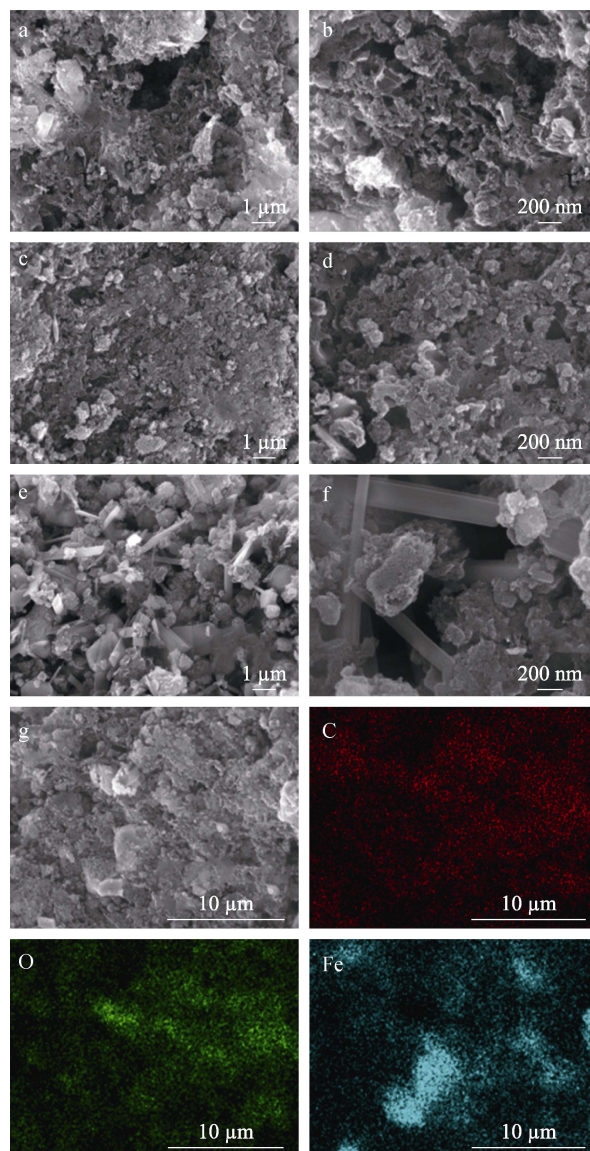


图 1 MAC850 (a、b)、OEC (c、d)、OAC (e、f) 的 SEM 图和 MAC850 (g) 的 EDS 元素分布图

Fig. 1 SEM images of MAC850 (a, b), OEC (c, d), OAC (e, f) and EDS element distribution map of MAC850 (g)

从表 1 可知, 含油污泥中有少量如 Si、Ti、Mg、Ba 等元素的存在, 但在 MAC850 的 EDS 谱图中无明显信号。这是因为, MAC850 制备原料为含油污泥和桉木屑, 与含油污泥灰分相比, 原料单位质量中的 Si、Ti、Mg、Ba 等元素比例下降, 在制得的 MAC850 中占比小, 所以 Si、Ti、Mg、Ba 等元素在 EDS 谱图中无明显信号。

2.1.2 比表面积及孔体积分析

图 2 为 MAC850、OEC 和 OAC 的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布曲线。

从图 2 可以看出, MAC850 展现出 IV 型等温线的特征, 中间段出现的吸附回滞环 (图 2a) 对应的是多孔吸附剂出现毛细凝聚, 属于 H4 型回滞环, 回滞环等温线中没有明显的饱和吸附平台, 表明材料的孔结构不规整。

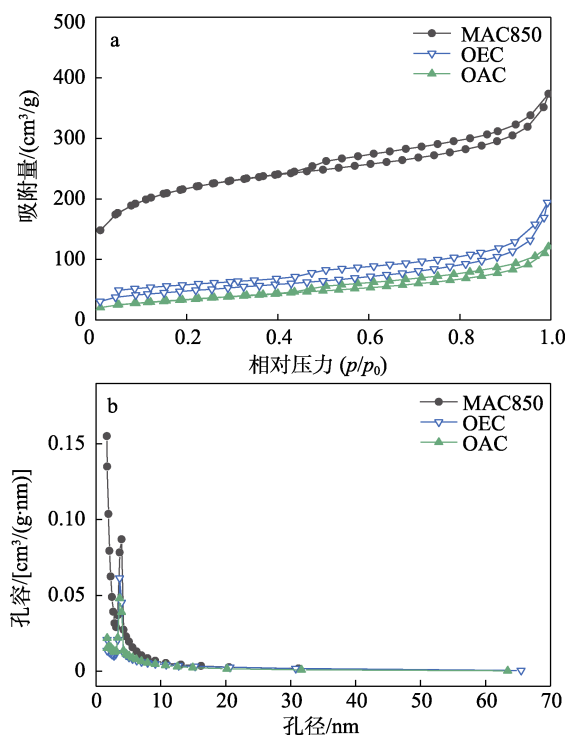


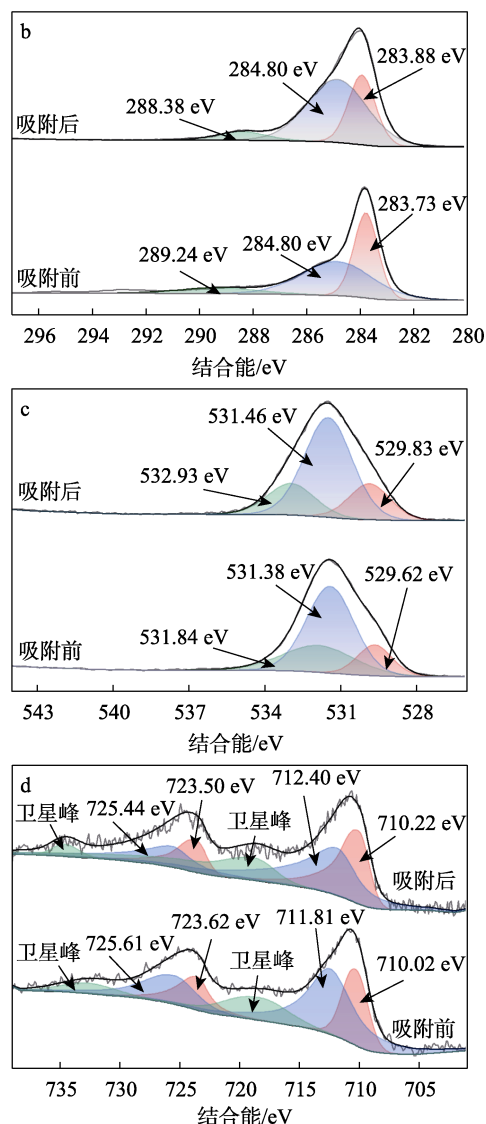
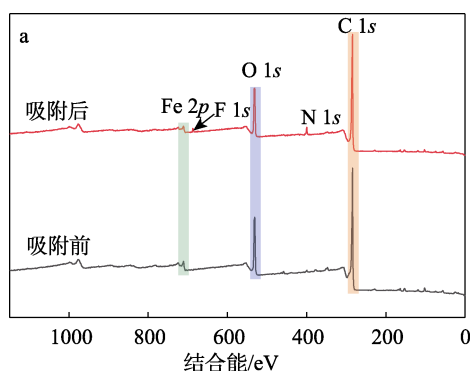
图 2 MAC850、OEC 和 OAC 的 N_2 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of MAC850, OEC and OAC

经计算,MAC850 的 BET 比表面积为 $782.432 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔体积为 $0.578 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、微孔率为 47.62%;OEC 的 BET 比表面积为 $167.200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔体积为 $0.300 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、微孔率为 5.3%;OAC 的 BET 比表面积为 $117.640 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔体积为 $0.187 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、微孔率为 1.1%。经 K_2CO_3 活化、添加桉木屑后的含油污泥基炭材料的 BET 比表面积、孔体积和微孔率均大幅度提升,表明含油污泥中加入桉木屑作为原料制备的活性炭能够提高含油污泥基活性炭的品质,可能是因为桉木屑中的纤维素、木质素等大分子受热降解导致更多的微孔生成^[16],或是桉木屑中的灰分被包裹在碳骨架里,产生了更多的微孔^[8]。MAC850、OEC 和 OAC 的平均孔径在分别为 2.95、7.06 和 6.15 nm (图 2b),均属于介孔材料 (2~50 nm 之间)。

2.1.3 XPS 分析

图 3 为 MAC850 吸附 CIP 前后的 XPS 谱图。



a—XPS 全谱; b—C 1s 高分辨 XPS 谱图; c—O 1s 高分辨 XPS 谱图; d—Fe 2p 高分辨 XPS 谱图

图 3 MAC850 吸附 CIP 前后的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of MAC850 before and after CIP adsorption

从图 3a 可以看出,MAC850 在吸附 CIP 后增加了 N 和 F 元素,主要归因于 CIP ($C_{17}H_{18}FN_3O_3 \cdot HCl \cdot H_2O$) 的引入,证明 CIP 被 MAC850 成功吸附。

从图 3b 可以看出,结合能 283.73、284.80 和 289.24 eV 处的特征峰分别归属于 $Fe_3C^{[17]}$ 、C—C/C=C 和 C=O^[18];从图 3c 可以看出,结合能 529.62、531.38 和 531.84 eV 处的特征峰归属于金属晶格氧 Fe—O^[18]、氧空位 ($O_{vacancy}$)^[19]和 C—OH^[20],吸附后的 C—OH 结合能从 531.84 eV 偏移至 532.93 eV,向高结合能偏移,表明 MAC850 和 CIP 之间存在氢键作用^[21];从图 3d 可以看出,Fe 2p_{3/2} 在结合能 710.02 和 711.81 eV 处解卷积成两个峰,分别对应 Fe(II)和 Fe(III),Fe 2p_{1/2} 在结合能 723.62 和 725.61 eV 处解卷积成两个峰,也分别对应 Fe(II)

和 Fe(III), 没有发现零价铁的信号, 可能是因为大部分铁已经被炭层包围^[22]。

2.1.4 FTIR 和 XRD 分析

图 4 为 MAC850 吸附 CIP 前后的 FTIR 和 XRD 谱图。

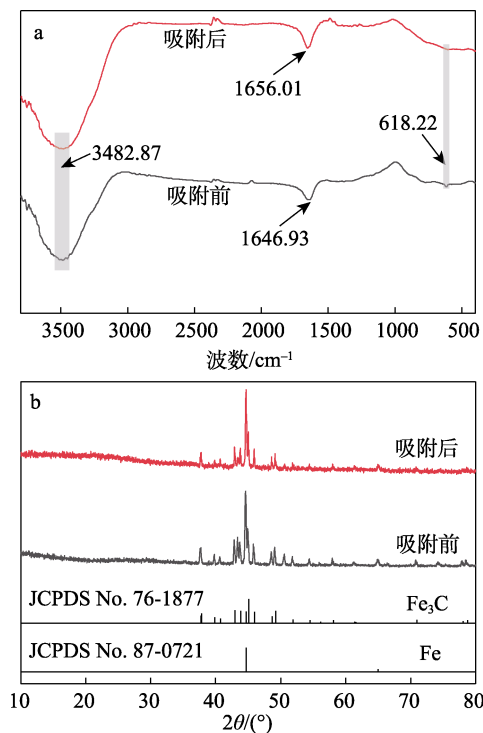


图 4 MAC850 吸附 CIP 前后的 FTIR 谱图 (a) 和 XRD 谱图 (b)

Fig. 4 FTIR spectra (a) and XRD patterns (b) of MAC850 before and after CIP adsorption

从图 4a 可以看出, MAC850 在 3482.87 cm^{-1} 处的吸收峰对应醇类或苯酚中—OH 的伸缩振动^[23]; 1646.93 cm^{-1} 处的吸收峰对应芳香族 C=C、C—O 键的伸缩振动^[24], 吸附 CIP 后的 C=C 键的特征峰从 1646.93 cm^{-1} 蓝移到 1656.01 cm^{-1} , 这是因为, CIP 中存在苯环, MAC850 通过 π - π 堆积相互作用吸附 CIP^[25]; 618.22 cm^{-1} 处的吸收峰对应着 Fe—O 键的伸缩振动^[26], 吸附 CIP 后 Fe—O 键的特征峰有所减弱。

从图 4b 可以看出, MAC850 的 XRD 谱图与 Fe_3C (JCPDS No. 76-1877)^[18] 和 Fe (JCPDS No. 87-0721)^[17] 的标准衍射卡匹配良好, MAC850 中的活性炭特征峰不明显, 是因为 Fe 和 Fe_3C 的吸收强度更高。MAC850 吸附 CIP 前后的晶形结构未发生改变, 说明吸附后 Fe 和 Fe_3C 晶相仍存在, 材料具有良好的稳定性。

2.1.5 VSM 分析

图 5 为 MAC850 吸附 CIP 前后的磁性能。

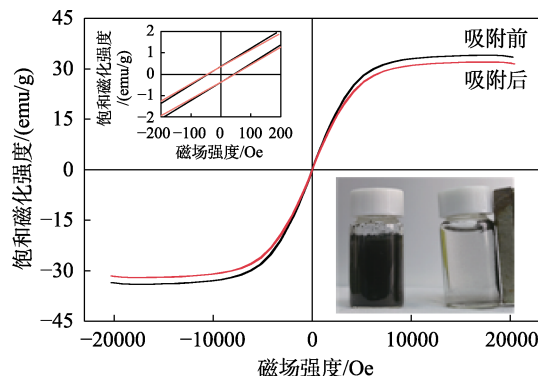


图 5 MAC850 吸附 CIP 前后的磁滞回线

Fig. 5 Hysteresis loops of MAC850 before and after CIP adsorption

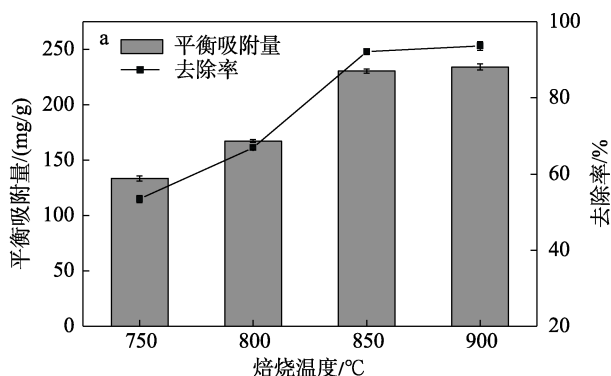
从图 5 可以看出, MAC850 的饱和磁化强度 (M_s) 和矫顽力 (H_c) 分别为 33.98 emu/g 和 59.03 Oe , 吸附 CIP 后, M_s 和 H_c 都稍微下降, M_s 下降到 32.00 emu/g , H_c 下降到 56.68 Oe 。这是因为, CIP 为非磁性材料, MAC850 吸附 CIP 后, 单位质量 MAC850 的磁性物质比例下降, 导致饱和磁化强度和矫顽力降低, 但这种磁性的稍微下降并不影响材料的磁性回收, MAC850 在外磁场中仍能被磁体吸引 (内插图), 这有利于在实际应用中的分离和回收。MAC850 的 M_s 较高, 这是因为, MAC850 中的磁性物质主要是 Fe_3C (XPS 和 XRD 结果), 相较于 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3C 具有更高的 M_s ^[27]。

2.2 制备条件对 MAC 吸附性能的影响

图 6 为焙烧温度和 $m(\text{OS}) : m(\text{ES})$ 对 MAC 平衡吸附量的影响。

从图 6a 可以看出, 焙烧温度为 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 的 MAC750 对 CIP 的平衡吸附量 (135.56 mg/g) 远小于 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 的 MAC850 (230.37 mg/g), 焙烧温度从 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $850\text{ }^\circ\text{C}$, 去除率从 54.40% 提高到 92.14% , 焙烧温度升高到 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 去除率仅提高到 93.60% , 结合能耗和经济角度考量, 最佳焙烧温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 。

从图 6b 可以看出, 加入一定比例的桉木屑能够提高 MAC 对 CIP 的平衡吸附量, 当 $m(\text{OS}) : m(\text{ES}) = 1 : 1$ 时, 平衡吸附量最大, 达到 232.13 mg/g 。



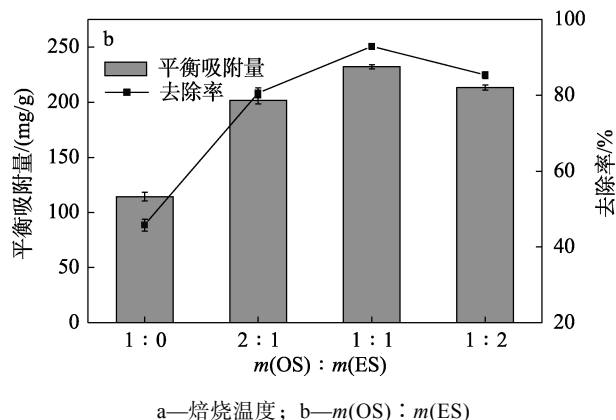


图 6 制备条件对 MAC 的 CIP 吸附性能的影响

Fig. 6 Effect of preparation conditions on CIP adsorption performance by MAC

综合来看, 焙烧温度 850 °C、 $m(\text{OS}) : m(\text{ES})=1:1$ 制备得到的 MAC850 吸附效果最佳。

2.3 MAC850 吸附 CIP 的条件优化

图 7 为 CIP 初始质量浓度 (固定 MAC 用量为 0.6 g/L、吸附时间为 420 min)、MAC850 用量 (固定 CIP 初始质量浓度为 150 mg/L、吸附时间为 420 min) 和吸附时间 (固定 CIP 初始质量浓度为 150 mg/L、MAC 用量为 0.6 g/L) 对 MAC850 吸附 CIP 的影响。

从图 7a 可以看出, 随着 CIP 初始质量浓度的增加, MAC850 的活性吸附位点被占据, 平衡吸附量逐渐增大并趋于稳定, 而去除率逐渐减小, 当 CIP 初始质量浓度 > 150 mg/L 后, 平衡吸附量增幅小且去除率减幅大。因此, 选择 150 mg/L 为最佳 CIP 初始质量浓度。

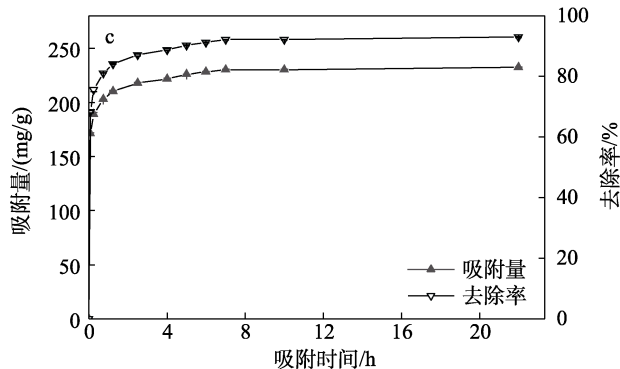
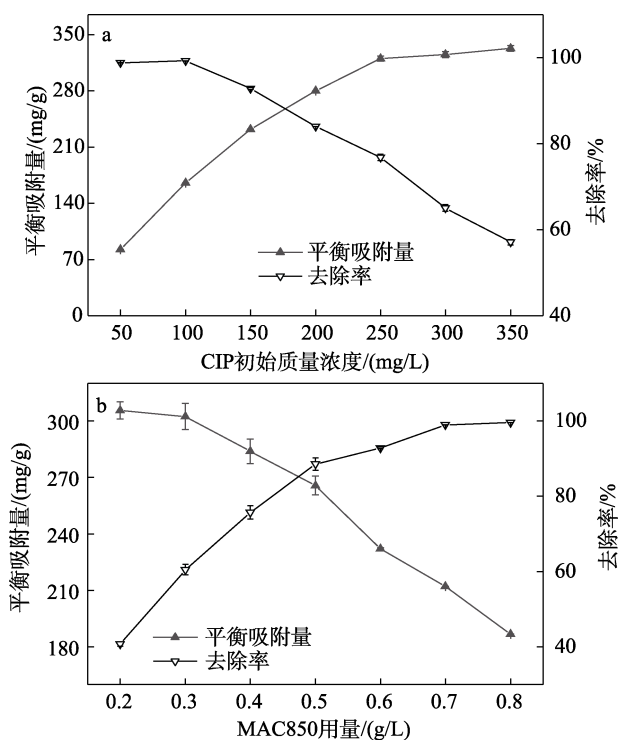


图 7 CIP 初始质量浓度 (a)、MAC850 用量 (b) 和吸附时间 (c) 对 MAC850 吸附 CIP 的影响

Fig. 7 Effects of CIP initial mass concentration (a), MAC850 dosage (b) and adsorption time (c) on CIP adsorption by MAC850

从图 7b 可以看出, 随着 MAC850 用量的增加, 相应的活性吸附位点增加, 平衡吸附量减小而去除率增大, 当 MAC850 用量 > 0.6 g/L 后, 去除率趋于稳定。因此, 选择 0.6 g/L 为 MAC850 最佳用量。

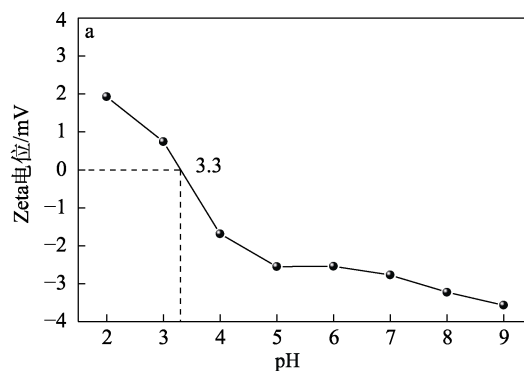
从图 7c 可以看出, MAC850 对 CIP 的吸附在 420 min 后达到吸附平衡。因此, 吸附时间选择 420 min (7 h)。

2.4 环境因素对 MAC850 吸附 CIP 的影响

图 8a 为不同 pH 下的 MAC850 的 Zeta 电位; 图 8b 为 pH 对 MAC850 吸附 CIP 的影响; 图 8c 为共存离子、HA 对 MAC850 吸附 CIP 的影响。

从图 8a 可以看出 MAC850 的等电点为 3.3, 表明 MAC850 的表面电荷在溶液 $\text{pH} < 3.3$ 时为正, 在 $\text{pH} > 3.3$ 时为负。

从图 8b 可以看出, 在强酸环境中 ($\text{pH}=3$), MAC850 对 CIP 的去除率仅有 62.76%。这是因为, 根据 CIP 的解离常数 ($\text{p}K_a=6.1$ 和 8.7), 当 $\text{pH} < 6.1$ 时, CIP 主要以阳离子 (CIP^+) 形式存在, $6.1 < \text{pH} < 8.7$ 时, CIP 主要以两性离子形式存在, 当 $\text{pH} > 8.7$ 时, CIP 主要以阴离子的形式存在^[28]。而 MAC850 的等电点为 3.3 (图 8a), 即 $\text{pH} > 3.3$ 时, MAC850 带负电, $\text{pH} < 3.3$ 时, MAC850 带正电。所以, 当 $\text{pH}=3$ 时, 由于静电排斥作用, CIP^+ 难以接近带正电的 MAC850 表面, 影响了 MAC850 对 CIP 的吸附。



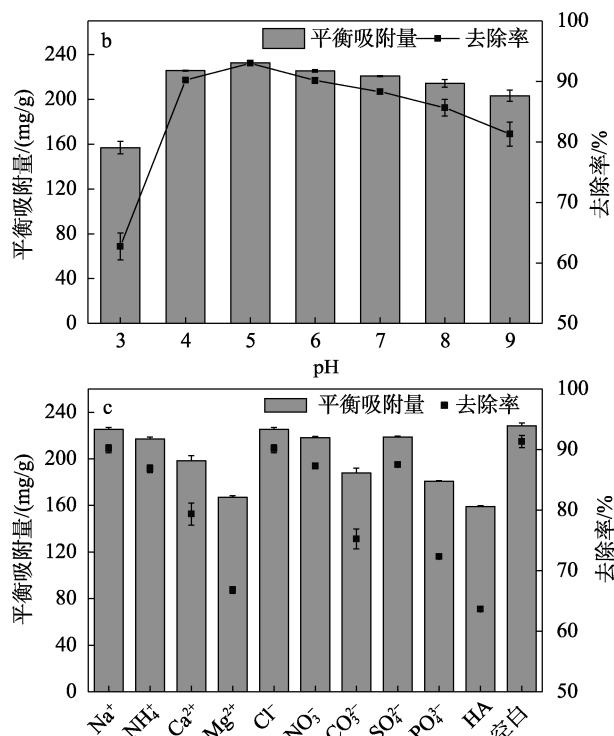


图8 不同 pH 下的 MAC850 的 Zeta 电位 (a); 溶液 pH (b) 和共存离子、HA (c) 对 MAC850 吸附 CIP 的影响

Fig. 8 Zeta potential of MAC850 at different pH (a), effects of solution pH (b), co-existing ions and HA (c) on CIP adsorption by MAC850

在溶液初始 pH 为 4、5、6、7、8 时, 去除率分别为 90.23%、93.02%、90.14%、88.30%和 85.68%, MAC850 均表现出良好的吸附效果。当 pH=5 时, 平衡吸附量最大, 达到 232.56 mg/g。经测定, 150 mg/L 的 CIP 水溶液自然 pH=4.6。所以, 后续的吸附实验在 CIP 初始质量浓度为 150 mg/L、MAC850 用量为 0.6 g/L、吸附时间为 420 min、不调节溶液 pH (4.6) 的条件下进行。

从图 8c 可以看出, MAC850 在与多种离子共存的环境下对 CIP 保持着良好的吸附性能, Na⁺、NH₄⁺、Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 对 MAC850 吸附 CIP 的影响小, 而 Ca²⁺、Mg²⁺、CO₃²⁻、PO₄³⁻ 和 HA 对 MAC850 吸附 CIP 有一定的抑制作用。这是因为, MAC850 (等电点 3.3) 在初始质量浓度为 150 mg/L 的 CIP 水溶液中 (pH=4.6) 带负电, 带正电的 Ca²⁺、Mg²⁺ 可以通过静电相互作用被 MAC850 捕获^[29], 占据一部分的活性吸附位点; Na₂CO₃ 和 Na₃PO₄ 水溶液呈碱性, 会改变 CIP 水溶液的 pH, 进而影响 MAC850 对 CIP 的吸附。HA 中的含氧官能团可能会吸附在活性炭表面^[30], 占据 MAC850 一部分活性吸附位点, 因此, 影响 MAC850 对 CIP 的吸附。

2.5 MAC850 的可再生性能

图 9 为 MAC850 的循环实验和循环过程中铁离

子浸出情况。

从图 9a 可以看出, 在 6 次循环实验中, MAC850 对 CIP 的去除率从 99.11% 逐渐降至 89.38%, 虽然其吸附能力有所下降, 但对 CIP 的去除率仍保持在 89% 以上。MAC850 吸附能力下降的原因可能是活性炭中还有少量 CIP 未脱附完全。在 6 次循环后, MAC850 依然可以使用磁铁回收, 说明 MAC850 重复使用性好, 带有磁性便于回收的同时还能够多次循环使用。

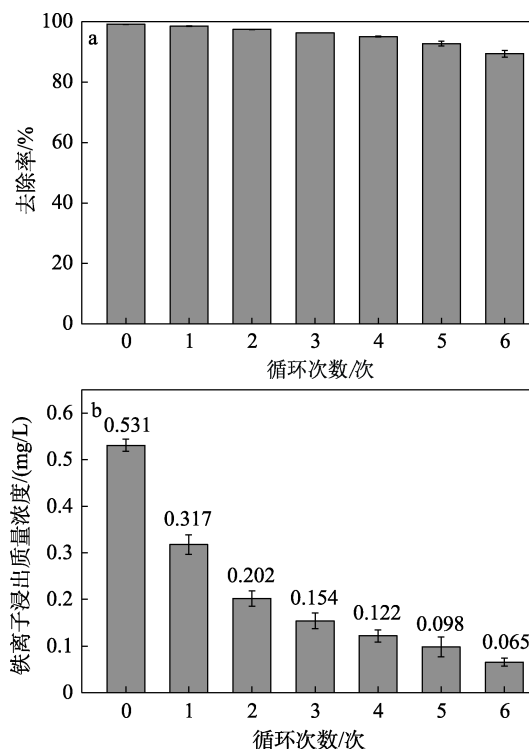


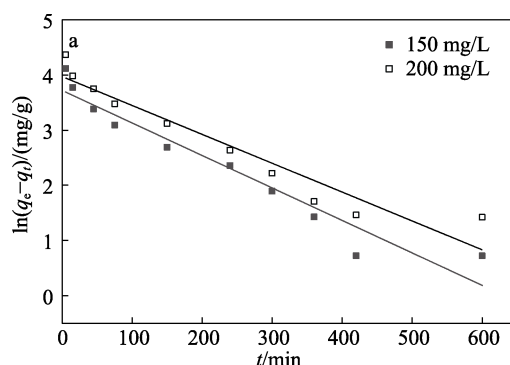
图9 MAC850 的循环实验 (a) 和循环过程中铁离子浸出质量浓度 (b)

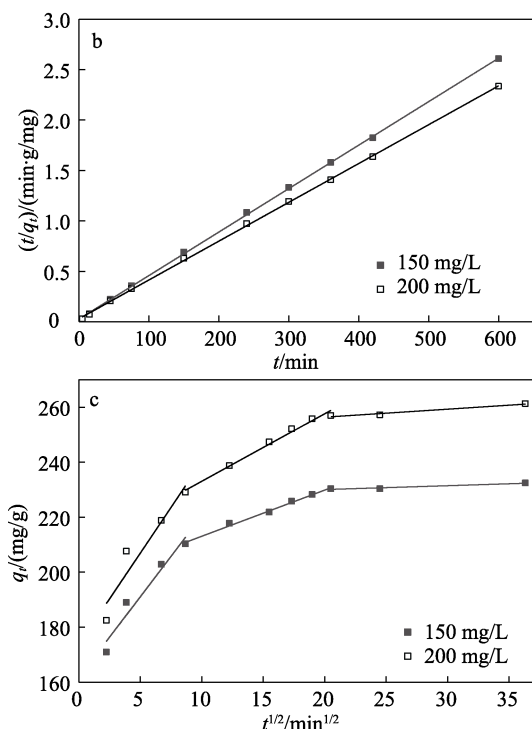
Fig. 9 Cycle test of MAC850 (a), leaching concentration of iron ions during the cycle (b)

从图 9b 可以看出, 在 6 次循环中, 铁离子浸出的质量浓度为 0.531~0.065 mg/L, 均低于欧盟 2 mg/L 的排放标准^[31], 表明 MAC850 的铁离子浸出对环境危害小。

2.6 吸附动力学模型分析

图 10 为 MAC850 吸附 CIP 的拟一级动力学模型、拟二级动力学模型和颗粒内扩散模型拟合结果, 表 2、3 为拟一级动力学模型、拟二级动力学模型拟合参数。





a—拟一级动力学模型；b—拟二级动力学模型；c—颗粒内扩散模型

图 10 CIP 在 MAC850 上的吸附动力学拟合模型

Fig. 10 Adsorption kinetics fitting models of CIP on MAC850

表 2 CIP 在 MAC850 上的拟一级动力学模型参数

Table 2 Pseudo-first-order kinetic model parameters of CIP adsorption by MAC850

$\rho_0/(\text{mg/L})$	$q_{e,\text{exp}}/(\text{mg/g})$	拟一级动力学模型			
		$k_1/(\text{min}^{-1})$	$q_{e,\text{cal}}/(\text{mg/g})$	R^2	MRE/%
150	232.38	5.89×10^{-3}	41.21	0.9265	88.87
200	261.30	5.23×10^{-3}	53.00	0.9116	87.51

表 3 CIP 在 MAC850 上的拟二级动力学模型参数

Table 3 Pseudo-second-order kinetic model parameters of CIP adsorption by MAC850

$\rho_0/(\text{mg/L})$	$q_{e,\text{exp}}/(\text{mg/g})$	拟二级动力学模型参数			
		$k_2/[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	$q_{e,\text{cal}}/(\text{mg/g})$	R^2	MRE/%
150	232.38	5.89×10^{-4}	232.02	0.9997	6.39
200	261.30	5.05×10^{-4}	259.74	0.9996	7.51

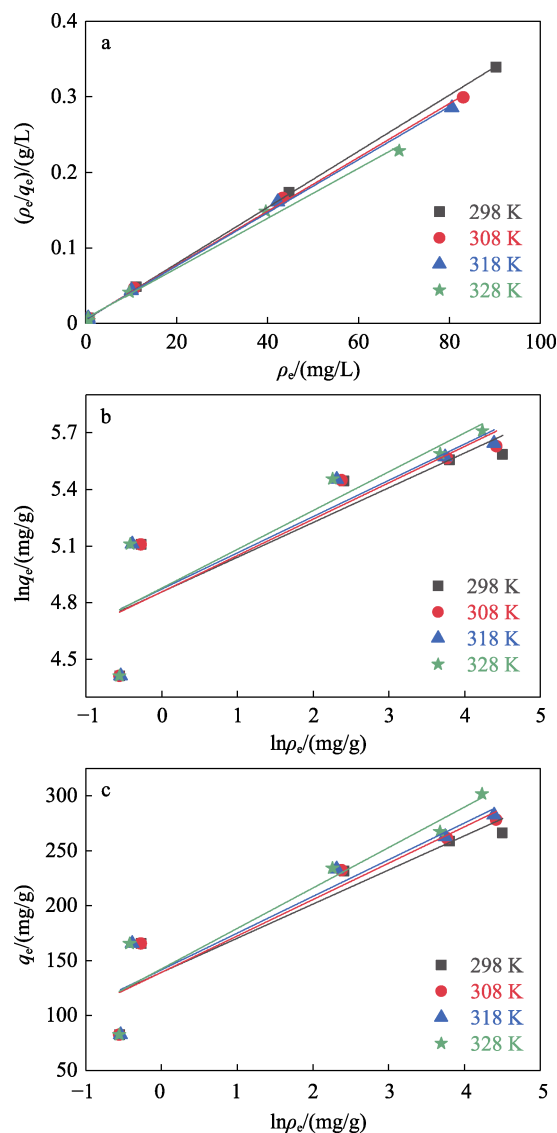
从图 10a、b 可以看出，拟二级动力学模型的相关系数 (R^2) 接近 1，平均相对误差 (MRE) < 10% (表 2)，表明实际值和理论值之间具有良好的拟合相关性^[32]，且当 CIP 初始质量浓度为 150 mg/L、自然 pH (pH=4.6)、环境温度 308 K、用量 0.6 g/L 的 MAC850 吸附 CIP 420 min 达到平衡，吸附数据拟合二级动力学模型的相关系数更大，且理论平衡吸附量 (232.02 mg/g) 接近实际平衡吸附量 (232.38 mg/g)，

说明 CIP 在 MAC850 上的吸附遵循拟二级动力学模型，主要以化学吸附为主^[33]。

从图 10c 可以看出，拟合曲线没有经过原点，表明颗粒内扩散并不是控制动力学过程的唯一机制^[20]。颗粒内扩散中的第 1 个阶段斜率大，吸附速率最快，CIP 通过液膜扩散迅速堆积到 MAC850 的外表面。第 2 个阶段，CIP 从 MAC850 的外表面进入活性炭内部，扩散到活性炭孔隙中。第 3 个阶段，CIP 与 MAC850 的活性位点结合，随着 MAC850 活性吸附位点减少，吸附速率趋于平缓，并逐渐达到平衡吸附。

2.7 吸附等温线模型及热力学参数分析

图 11 为 MAC850 吸附 CIP 的 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 模型拟合结果，其拟合参数见表 4。



a—Langmuir 模型；b—Freundlich 模型；c—Temkin 模型

图 11 MAC850 吸附 CIP 的等温线模型

Fig. 11 Adsorption isothermal models of CIP adsorption by MAC850

从图 11 和表 4 可以看出, 在不同的温度 (298~328 K) 下, Langmuir 模型的 R^2 最大 (0.9938~0.9997), 表明 MAC850 吸附 CIP 更符合单层均匀吸附的 Langmuir 模型, 且在 CIP 初始质量浓度 150 mg/L、MAC850 用量 0.6 g/L、自然 pH (4.6)、

环境温度 328 K、吸附时间 420 min 条件下, CIP 最大平衡吸附量达到 302.11 mg/g。CIP 在 MAC850 上的吸附过程是基于活性吸附位点的表面吸附过程, 不同温度下 Freundlich 中的 n 均>1, 表明 CIP 在 MAC850 上的吸附过程容易进行^[34]。

表 4 MAC850 吸附 CIP 的等温线模型参数
Table 4 Isotherm model parameters of CIP adsorption by MAC850

T/K	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	$q_m/(\text{mg/g})$	$K_L/(\text{L/mg})$	R^2	$K_F/[(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}]$	n	R^2	$b_T/(\text{J/mol})$	$A_T/(\text{mg/L})$	R^2
298	268.82	0.79	0.9997	128.55	5.59	0.6672	79.73	76.23	0.8187
308	280.90	0.62	0.9987	128.62	5.19	0.6931	77.32	77.06	0.8466
318	284.90	0.60	0.9983	130.52	5.21	0.6759	79.12	69.09	0.8350
328	302.11	0.47	0.9938	131.20	4.87	0.7057	74.08	47.84	0.8587

表 5 为 MAC850 吸附 CIP 的热力学参数。

表 5 MAC850 吸附 CIP 的热力学参数
Table 5 Thermodynamic parameters of CIP adsorption by MAC850

$\rho_0/(\text{mg/L})$	T/K	$\Delta G/(\text{kJ/mol})$	$\Delta H/(\text{kJ/mol})$	$\Delta S/[\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$	R^2
150	298	-7.52	4.49	0.04	0.9684
	308	-7.86			
	318	-8.30			
	328	-8.72			
200	298	-4.34	4.01	0.03	0.9185
	308	-4.60			
	318	-4.83			
	328	-5.21			

从表 5 可以看出, 在 298~328 K 下, $\Delta G<0$ 、 $\Delta H>0$, 表明 MAC850 对 CIP 的吸附过程是自发进行的吸热反应, 温度升高有助于吸附的进行; $\Delta S>0$, 表明 MAC850 对 CIP 的吸附过程中固体/液体界面的无序性增加^[35]。

2.8 吸附机理分析

SEM、 N_2 吸附-脱附结果表明, MAC850 有着丰富的孔隙结构和官能团, 有助于吸附 CIP; MAC850 的等电点为 3.3, 当 $\text{pH}>3.3$ 时带负电的 MAC850 和 CIP^+ 之间存在静电相互作用; FTIR 结果显示, MAC850 中的 $\text{C}=\text{C}$ 键在吸附 CIP 后从 1646.93 cm^{-1} 蓝移到 1656.01 cm^{-1} , 表明 MAC850 中的 $\text{C}=\text{C}$ 键和 CIP 结构中的苯环之间存在 $\pi-\pi$ 堆积相互作用; XPS 结果显示, MAC850 中 $-\text{OH}$ 的结合能在吸附后向高结合能处偏移, 表明 MAC850 和 CIP 存在氢键作用。

综合上述分析, 推测 MAC850 对 CIP 的吸附过程是由静电相互作用、 $\pi-\pi$ 堆积相互作用和氢键作用共同促进的。

3 结论

以含铁量高的含油污泥和桉木屑为原料、 K_2CO_3 为活化剂, 在 N_2 气氛保护的管式炉中 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 90 min, 一步炭化活化制备了磁性活性炭 MAC850。

(1) 添加桉木屑以后, MAC850 比表面积得到提高, 表面形貌得到改善。因此, 可以提供更多的吸附 CIP 活性位点。MAC850 的 M_s 为 33.98 emu/g , 能够在外加磁场中快速分离。

(2) CIP 初始质量浓度 150 mg/L、MAC850 用量 0.6 g/L、自然 pH ($\text{pH}=4.6$)、环境温度 308 K、吸附时间 420 min 的条件下, MAC850 对 CIP 的平衡吸附量为 232.38 mg/g 。

(3) MAC850 对 CIP 的吸附过程符合拟二级动力学模型, 吸附等温线符合 Langmuir 模型, 最大平衡吸附量达到 302.11 mg/g ; MAC850 对 CIP 的吸附是自发进行的吸热过程, 由静电相互作用、 $\pi-\pi$ 堆积相互作用和氢键作用共同促进。

(4) MAC850 具有良好的吸附能力和循环再生能力, 吸附前后的晶形结构、官能团和 M_s 均无明显变化。MAC850 在第 6 次循环吸附再生后, 对 CIP 仍有 89.38% 的去除率。

MAC850 在 CIP 废水处理方面有良好的应用前景。本文结果可为含油污泥和桉木屑的资源化利用提供参考。

参考文献:

- [1] XU G Y, CAI X H, WANG S, *et al.* Characteristics, kinetics, infrared analysis and process optimization of co-pyrolysis of waste tires and oily sludge[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 316: 115278.
- [2] YANG Z Y (杨子育), ZHU L (朱玲), WANG W L (王文龙), *et al.* Research and application progress of smoldering combustion

- technology for oily sludge[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2023, 42(7): 3760-3769.
- [3] TIAN Y, MCGILL W B, WHITCOMBE T W, *et al.* Ionic liquid-enhanced solvent extraction for oil recovery from oily sludge[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(4): 3429-3438.
 - [4] NIE F, LI Y G, TONG K, *et al.* Volatile evolution during thermal treatment of oily sludge from a petroleum refinery wastewater treatment plant: TGA-MS, Py-GC(EGA)/MS and kinetics study[J]. Fuel, 2020, 278: 118332.
 - [5] LIU B M, SONG W B, WU H X, *et al.* Enhanced oxidative degradation of norfloxacin using peroxymonosulfate activated by oily sludge carbon-based nanoparticles CoFe₂O₄/OSC[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 400: 125947.
 - [6] MOHAMMADI S, MIRGHAFARI N. Optimization and comparison of Cd removal from aqueous solutions using activated and non-activated carbonaceous adsorbents prepared by pyrolysis of oily sludge[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2015, 226: 2237.
 - [7] FAN X R (樊相汝), YANG Y J (羊依金), GUO X J (郭旭晶), *et al.* Study on the adsorption characteristics of methylene blue by soft manganese ore-oil sludge-based activated carbon[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2022, 41(12): 6664-6671.
 - [8] WANG J, SU C, LIN B C, *et al.* Micro- and mesoporous-enriched carbon materials prepared from a mixture of petroleum-derived oily sludge and biomass[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 171: 140-147.
 - [9] LI Z, LI M, ZHANG Z Y, *et al.* Antibiotics in aquatic environments of China: A review and meta-analysis[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 199: 110668.
 - [10] OBEROI A S, JIA Y Y, ZHANG H Q, *et al.* Insights into the fate and removal of antibiotics in engineered biological treatment systems: A critical review[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(13): 7234-7264.
 - [11] QU K J, HUANG L, HU S Y, *et al.* TiO₂ supported on rice straw biochar as an adsorptive and photocatalytic composite for the efficient removal of ciprofloxacin in aqueous matrices[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109430.
 - [12] LU D W, XU S, QIU W, *et al.* Adsorption and desorption behaviors of antibiotic ciprofloxacin on functionalized spherical MCM-41 for water treatment[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 264: 121644.
 - [13] WEN X J, CHENG H, ZHANG W L, *et al.* Multifunctional Ni(OH)₂/Ag composites for ultrasensitive SERS detection and efficient photocatalytic degradation of ciprofloxacin and methylene blue[J]. Talanta, 2024, 266: 125140.
 - [14] XU J X, WANG Y, WAN J, *et al.* Facile synthesis of carbon-doped CoMn₂O₄/Mn₃O₄ composite catalyst to activate peroxymonosulfate for ciprofloxacin degradation[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 287: 120576.
 - [15] SU Y (苏洋). Spectrophotometric determination of iron in vanadium aluminum alloy with *o*-phenanthroline[J]. Metallurgical Analysis (冶金分析), 2019, 39(2): 77-80.
 - [16] WANG A Y, SUN K, WU L P, *et al.* Co-carbonization of biomass and oily sludge to prepare sulfamethoxazole super-adsorbent materials[J]. Science of the Total Environment, 2020, 698: 134238.
 - [17] HUANG W, WANG F, QIU N, *et al.* Enteromorpha prolifera-derived Fe₃C/C composite as advanced catalyst for hydroxyl radical generation and efficient removal for organic dye and antibiotic[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 378: 120728.
 - [18] ZHANG G L, DING Y B, NIE W S, *et al.* Efficient degradation of drug ibuprofen through catalytic activation of peroxymonosulfate by Fe₃C embedded on carbon[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 78: 1-12.
 - [19] LI L, CHENG M, ALMATRAFI E, *et al.* Tuning the intrinsic catalytic sites of magnetite to concurrently enhance the reduction of H₂O₂ and O₂: Mechanism analysis and application potential evaluation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 457: 131800.
 - [20] WU L Y (吴连永), ZHANG D Q (张大琴), JIA Z G (贾志刚), *et al.* Preparation of activated carbon derived from wood tar and its adsorption performance towards methylene blue[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(1): 177-184.
 - [21] WANG P W, CHEN C J, SHEN H Y, *et al.* In situ immobilization of ZIF-8 on sodium lignosulfonate/chitosan foams for the efficient removal of ciprofloxacin from water[J]. Cellulose, 2023, 30(7): 4353-4371.
 - [22] LI J S, LI S L, TANG Y J, *et al.* Nitrogen-doped Fe/Fe₃C@graphitic layer/carbon nanotube hybrids derived from MOFs: Efficient bifunctional electrocatalysts for ORR and OER[J]. Chemical Communications, 2015, 51(13): 2710-2713.
 - [23] LIU Y C, ZHOU S, LIU R, *et al.* Study on amino-directed modification of oil sludge-derived carbon and its adsorption behavior of bisphenol A in water[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 298: 121625.
 - [24] LIU Y, JIANG Z H, FU J, *et al.* Iron-biochar production from oily sludge pyrolysis and its application for organic dyes removal[J]. Chemosphere, 2022, 301: 134803.
 - [25] YANG F, JIN C, WANG S, *et al.* Bamboo-based magnetic activated carbon for efficient removal of sulfadiazine: Application and adsorption mechanism[J]. Chemosphere, 2023, 323: 138245.
 - [26] YANG Z Q, LI Y, ZHANG X Y, *et al.* Sludge activated carbon-based CoFe₂O₄-SAC nanocomposites used as heterogeneous catalysts for degrading antibiotic norfloxacin through activating peroxymonosulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123319.
 - [27] CHEN D, CHEN S, GUO H W, *et al.* A novel metallurgical technique for the preparation of soft magnetic iron carbide from low-grade siderite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 928: 167186.
 - [28] HU Y, ZHU Y, ZHANG Y, *et al.* An efficient adsorbent: Simultaneous activated and magnetic ZnO doped biochar derived from camphor leaves for ciprofloxacin adsorption[J]. Bioresource Technology, 2019, 288: 121511.
 - [29] CHEN C Q, CHEN D Z, XIE S S, *et al.* Adsorption behaviors of organic micropollutants on zirconium metal-organic framework UiO-66: Analysis of surface interactions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(46): 41043-41054.
 - [30] AHMED A, USMAN M, YU B, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using superparamagnetic β -CD-CoFe₂O₄ catalyst for the removal of endocrine-disrupting bisphenol A: Performance and degradation mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 279: 119752.
 - [31] YANG Y J, ZHANG L Y, ZHU Y L, *et al.* Three-dimensional photoelectrocatalytic degradation of ethyl xanthate catalyzed by activated bentonite-based bismuth ferrites particle electrodes: Influencing factors, kinetics, and mechanism[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105559.
 - [32] AL-MUHTASEB A A H, IBRAHIM K A, ALBADARIN A B, *et al.* Remediation of phenol-contaminated water by adsorption using poly(methyl methacrylate) (PMMA)[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168(2): 691-699.
 - [33] REN L F (任龙芳), GAO X D (高晓东), ZHANG X Y (张馨月), *et al.* Preparation and absorption performance of UiO-66-NH₂/MoS₂@PUF for Cr(VI)[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(2): 398-406.
 - [34] JIN H J (金海军), CHEN Z S (陈泽世), LI L L (李丽丽), *et al.* Preparation and adsorption properties of polyamine modified dialdehyde chitosan[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(2): 371-379.
 - [35] ZENG H T, ZENG H H, ZHANG H, *et al.* Efficient adsorption of Cr(VI) from aqueous environments by phosphoric acid activated eucalyptus biochar[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 286: 124964.