

磁性双污泥生物炭的一锅法制备及 吸附水中盐酸环丙沙星性能

帖靖玺¹, 闫梦佳¹, 段晓涵², 刘玉浩^{1*}

(1. 华北水利水电大学 环境与市政工程学院, 河南 郑州 450046; 2. 河南环境与水利职业技术学院 环境工程系, 河南 郑州 450008)

摘要: 以自来水厂铁盐污泥 (IBWS) 和造纸厂污泥 (PMS) 为原料, 采用无氧高温 (500 °C) 热解一锅法制备了磁性双污泥生物炭 (MDSBC)。采用 SEM、N₂ 吸附-脱附、XRD、FTIR、XPS 和振动样品磁强计对其进行了表征, 通过静态吸附实验, 考察了初始溶液 pH、共存阴离子对 MDSBC 吸附水中盐酸环丙沙星 (CIP) 性能的影响, 并探究了其吸附过程, 推测了其吸附机理。结果表明, 由 $m(\text{IBWS}) : m(\text{PMS}) = 1.0 : 2.5$ 制备的 MDSBC(2.5) 具有良好的吸附性能和磁分离性能; 在吸附时间为 4 h 的条件下, 0.05 g MDSBC(2.5) 对 20 mL 初始质量浓度为 120 mg/L 的 CIP 溶液 (初始溶液 pH=3) 的吸附量最低, 为 28.13 mg/g, 当初始溶液 pH=5 时的吸附量最高, 为 33.65 mg/g; MDSBC(2.5) 对 CIP 的吸附过程符合伪二级动力学模型, 吸附等温线符合 Langmuir 模型, 吸附过程是自发的物理、化学吸附的放热过程; 溶液中的 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ (质量浓度 100~300 mg/L) 对 MDSBC(2.5) 吸附 CIP 的影响不大, 而 PO₄³⁻ 通过堵塞 MDSBC(2.5) 表面孔道和升高体系 pH 导致 OH⁻ 和 CIP 之间竞争性吸附, 明显抑制了 MDSBC(2.5) 对 CIP 的吸附, 且抑制程度与 PO₄³⁻ 质量浓度呈正相关; MDSBC(2.5) 循环使用 5 次后, CIP 吸附量比首次下降了 12.51%; MDSBC(2.5) 对 CIP 的吸附过程是物理吸附、化学吸附、氢键和 $\pi-\pi$ 键共同作用的结果。

关键词: 自来水厂铁盐污泥; 造纸污泥; 磁化双污泥生物炭; 盐酸环丙沙星; 吸附; 水处理技术

中图分类号: TM911 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 05-1127-11

One-pot synthesis of magnetic dual sludge biochar and its adsorption for ciprofloxacin hydrochloride in aqueous solution

TIE Jingxi¹, YAN Mengjia¹, DUAN Xiaohan², LIU Yuhao^{1*}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450046, Henan, China; 2. Department of Environment Engineering, Henan Vocational College of Water Conservancy and Environment, Zhengzhou 450008, Henan, China)

Abstract: Magnetic double sludge biochar (MDSBC) was prepared by anaerobic pyrolysis at high temperature (500 °C) using iron-based waterworks sludge (IBWS) and papermaking sludge (PMS) as raw materials, and characterized by SEM, N₂ adsorption-desorption, XRD, FTIR, XPS, and vibrating sample magnetometer. The effects of initial solution pH and co-existing anions on the adsorption performance of MDSBC on ciprofloxacin hydrochloride (CIP) in water were analyzed through static adsorption experiments, with the adsorption process explored and the adsorption mechanism speculated. The results showed that MDSBC(2.5) prepared with $m(\text{IBWS}) : m(\text{PMS}) = 1.0 : 2.5$ exhibited good adsorption capacity and magnetic separation performance. Under the condition of adsorption time 4 h, the adsorption capacity of 0.05 g MDSBC(2.5) for 20 mL CIP solution with an initial mass concentration of 120 mg/L (initial pH=3) was the lowest (28.13 mg/g), while that of initial pH=5 reached the highest (33.65 mg/g). The adsorption process of MDSBC(2.5) to CIP fitted to the pseudo-second-order kinetic model, the adsorption isotherm conformed to the Langmuir model, and the adsorption process was a spontaneous and exothermic process of physical and

收稿日期: 2024-08-11; 定用日期: 2024-09-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240628

基金项目: 河南省科技攻关项目 (242102231015, 242102320135)

作者简介: 帖靖玺 (1976—), 男, 博士, 副教授, E-mail: tjx@ncwu.edu.cn。联系人: 刘玉浩 (1986—), 男, 讲师, E-mail: liuyuhao@ncwu.edu.cn。

chemical adsorption. Cl^- and SO_4^{2-} (mass concentration 100~300 mg/L) showed little effect on CIP adsorption, while PO_4^{3-} , leading to competitive adsorption between OH^- and CIP^- by plugging the pore of MDSBC(2.5) and increasing the pH of the system, significantly inhibited the adsorption of CIP by MDSBC(2.5), with the degree of inhibition positively correlated to the mass concentration of PO_4^{3-} . The adsorption capacity of MDSBC(2.5) decreased by 12.51% after 5 recycles. Electrostatic adsorption, chemical adsorption, hydrogen bonding, and π - π interaction were involved in the adsorption of CIP by MDSBC(2.5).

Key words: iron-based waterworks sludge; papermaking sludge; magnetic dual sludge biochar; ciprofloxacin hydrochloride; adsorption; water treatment technology

盐酸环丙沙星 (CIP) 是一种广谱抗生素, 广泛用于预防和治疗人、畜细菌感染^[1-4]。据报道, 人体摄入的 CIP 约有 72% 会通过粪便和尿液排出体外^[4], 同时, 养殖、医疗、医药废水中都含有 CIP, 导致地下水、地表水甚至饮用水中都检测到了 CIP^[5-9]。CIP 可以在自然环境中持久存在, 对用水者造成潜在的危害, 已被列为一种新兴污染物^[8,10], 因此, 去除水中的 CIP 至关重要。

吸附法^[11-12]、高级氧化法^[13-15]、膜分离法和生物处理法等^[16]是去除水中 CIP 的主要方法。其中, 吸附法因具有设计简单、操作方便、效率高和成本低等优点而备受关注^[17]。生物炭 (BC) 具有官能团丰富、比表面积大、污染物去除效果好、制备成本低等优点^[18-19], 已成功用于水中抗生素的吸附去除^[20-23]。造纸厂污泥 (PMS) 是造纸行业的副产物^[24-25], 每生产 1 t 纸会产生约 0.3~1.0 m³ 的 PMS^[26]。据统计, 全球每年产生约 4 亿 t PMS, 中国每年产生约 1500 万 t^[27-28]。由于 PMS 产量巨大、有机物含量丰富, 且廉价易得, 因此成为制备 BC 的理想原料。PMS 制备的 BC 已被广泛用于去除水中的多种污染物^[21,24,29], 但其存在使用后固液分离困难的缺陷。为解决这一问题, 研究者通常对 BC 进行磁化改性, 使其在外加磁场的作用下能够实现快速固液分离然后循环回收使用, 从而节省成本^[30]。Fe 单质和 Fe_3O_4 是常用的 BC 磁化改性剂, 但化学试剂的使用不仅会增加材料的制备成本, 还可能造成潜在的污染。自来水厂铁盐污泥 (IBWS) 是自来水厂采用铁盐混凝剂净化自来水过程中产生的固体废弃物。目前, 其主要的处置方式是脱水后填埋。因此法占地大、费用高等缺点正逐步被淘汰, 寻找新的 IBWS 处置方法显得非常重要。本课题组前期研究^[31]发现, IBWS 可以通过缺氧煅烧实现磁化。

本文拟将 IBWS 和 PMS 混合, 采用一锅法进行高温煅烧, 制备了磁性双污泥生物炭 (MDSBC), 通过单因素实验得到制备 MDSBC 的最佳 IBWS 和 PMS 物料配比; 然后将 MDSBC 作为吸附剂进行静态吸附去除水中 CIP 的实验, 考察了吸附条件对其吸附和重复使用性能的影响; 探讨了 MDSBC 吸附

CIP 的机理。以期同时实现 PMS 和 IBWS 的资源化利用。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

PMS [经 ZSX Primus II X 射线荧光光谱仪 (日本理学公司) 检测分析, 以氧化物表示物质的含量为: CO_2 质量分数 59.31%, CaO 质量分数 26.77%, SiO_2 质量分数 5.06%, Al_2O_3 质量分数 5.00%, Fe_2O_3 质量分数 1.20%], 河南省新密市某造纸厂; IBWS (经 ZSX Primus II X 射线荧光光谱仪检测分析, 以氧化物表示物质的含量为: Fe_2O_3 质量分数 69.00%, CO_2 质量分数 14.71%, SiO_2 质量分数 7.74%, Al_2O_3 质量分数 3.41%), 辽宁省葫芦岛市某自来水厂。

盐酸环丙沙星 (质量分数 99%), 百克赛斯生物科技 (镇江) 有限公司; 氯化钠、无水硫酸钠, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 无水磷酸三钠, AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 氢氧化钠, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 浓盐酸 (1 mol/L), AR, 四川科伦药业股份有限公司。

7404 型振动样品磁强计 (VSM), 美国 Lake Shore 公司; Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、EscaLab 250Xi+型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; BSD-PS2 比表面及孔径分析仪 (BET), 贝士德仪器科技 (北京) 有限公司; Gemini SEM 500 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Carl Zeiss 公司; SmartLab SE 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; Zeta-check 型 Zeta 电位分析仪, 德国 Particle Metrix 公司; 752G 型紫外-可见分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司。

1.2 吸附剂制备

将经露天干燥的 PMS 和 IBWS 两种污泥在 105 °C 烘箱中干燥 2 h, 然后粉碎、过筛 (80 目)。根据 $m(\text{IBWS}) : m(\text{PMS}) = 1.0 : 2.5$ (IBWS 1 g), 称取筛分后的 IBWS、PMS 混合均匀后, 置于管式炉中的石英舟中, 以 300 mL/min 的流速向管式炉内通入 N_2 (体积分数 100%) 保持 30 min 以排出其中的

空气,然后在持续通入 N_2 的条件下以 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将管式炉升温到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 180 min 。反应结束后,待其自然冷却至室温,得到黑色产物 MDSBC,再次粉碎、过筛(80目),记为 MDSBC(2.5),密封保存,备用。

采用上述方法和步骤,调整 $m(\text{IBWS}) : m(\text{PMS}) = 1.0 : 5.0$ 、 $1.0 : 7.5$ 、 $1.0 : 10.0$,制备得到的 MDSBC 分别记为 MDSBC(5.0)、MDSBC(7.5)、MDSBC(10.0),密封保存,备用。

采用制备 MDSBC(2.5)的方法和步骤,只加入筛分后的 IBWS,制备得到的磁化铁盐污泥,记为 MIBWS;只加入筛分后的 PMS,制备得到的造纸污泥生物炭,记为 PMSBC。以上样品均密封保存,备用。

1.3 表征和测试

VSM 测试:背景噪音/灵敏度 $5 \times 10^{-7}\text{ emu}$,磁场强度 $-2 \sim 2\text{ T}$ 。BET 测试:气体氦气、氮气,测试范围 $5 \times 10^{-4}\text{ m}^2/\text{g}$ 以上。Zeta 电位测定:电位测定范围 $-200 \sim 200\text{ mV}$,样品尺寸 $0.3\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 。SEM 测试:加速电压 20 kV ,工作距离 4.7 mm ,放大倍数 1.6×10^4 倍,探测器 InLens。XRD 测试:靶材 Cu,管电压 40 kV ,管电流 40 mA , K_α 射线($\lambda = 0.1541\text{ nm}$),扫描速率 $6\text{ (}^\circ\text{)}/\text{min}$,扫描范围 $5^\circ \sim 90^\circ$ 。FTIR 测试:波数范围 $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率 0.8 cm^{-1} ,孔径 0.5 cm^{-1} ,精度 $0.01 \sim 2000.00\text{ cm}^{-1}$ 。XPS 测试: 150 W 单色铝钾(1486.6 eV)辐射,X射线光斑 $500\text{ }\mu\text{m}$,分析室基压 $3 \times 10^{-10}\text{ mbar}$ ($1\text{ bar} = 0.1\text{ MPa}$),能量参考 284.5 eV 。

1.4 静态吸附实验

首先,配制 CIP 质量浓度为 120 mg/L 的模拟废水,量取 20 mL 加至三角烧瓶中;然后加入 0.05 g 吸附剂,采用 1 mol/L 的浓盐酸和 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节溶液 $\text{pH} = 5$ 。将三角烧瓶置于转速为 120 r/min 的振荡器中,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 4 h 后取出,采用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的水系滤膜过滤后,使用紫外-可见分光光度计测定溶液在 277 nm 处的吸光度^[32]。再根据 CIP 溶液质量浓度(y)-吸光度(x)标准曲线,得到的拟合方程: $y = 0.0968x - 0.0175$ ($R^2 = 0.9994$) 计算得到吸附处理后溶液中 CIP 的质量浓度。上述实验每组做 3 个平行样,采用公式(1)计算 CIP 的吸附量,取算数平均值。

$$q_e = (\rho_0 - \rho_e) \times V/m \quad (1)$$

式中: q_e 为吸附结束时的吸附量, mg/g ; ρ_0 表示污染液初始质量浓度, mg/L ; ρ_e 表示吸附结束时污染液质量浓度, mg/L ; V 表示三角烧瓶中所加污染液体积, L ; m 表示吸附剂质量, g 。

1.5 单因素实验

1.5.1 溶液 pH 的影响

按 1.4 节方法进行静态吸附实验,设定 CIP 的初始质量浓度 120 mg/L ,调整溶液 $\text{pH} = 3 \sim 9$,考察其对 CIP 吸附量的影响。

1.5.2 共存阴离子的影响

按 1.4 节方法进行静态吸附实验,设定 CIP 初始质量浓度为 80 和 200 mg/L ,反应时间为 12 h (吸附平衡时间)。分别向溶液中加入质量浓度分别为 100 、 200 、 300 mg/L 的 NaCl 、 Na_2SO_4 和 Na_3PO_4 ,考察 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 对 CIP 吸附量的影响。

1.6 吸附动力学实验

首先,按 1.4 节方法进行静态吸附实验,设定 CIP 初始质量浓度为 100 和 200 mg/L ,反应时间分别为 30 、 60 、 120 、 180 、 240 、 360 、 480 、 720 min , $\text{pH} = 5$ (最佳 pH),反应温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。然后,采用伪一级动力学模型[公式(2)]、伪二级动力学模型[公式(3)]和 Elovich 动力学模型[公式(4)]对实验数据进行拟合。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e + t/q_e \quad (3)$$

$$q_t = \ln(\alpha\beta)/\beta + \ln t/\beta \quad (4)$$

式中: q_e 为吸附平衡时的吸附量, mg/g ; q_t 为吸附 t 时的吸附量, mg/g ; t 为吸附时间, min ; k_1 为伪一级吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为伪二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; α 为吸附速率常数, mg/g ; β 为解吸速率常数, $\text{g} \cdot \text{min}/\text{mg}$ 。

1.7 吸附热力学实验

首先,按 1.4 节方法进行静态吸附实验,设定 CIP 初始质量浓度分别为 90 、 120 、 150 、 180 、 210 、 240 mg/L ,反应时间为 12 h (吸附平衡时间), $\text{pH} = 5$ (最佳反应 pH),反应温度 288 、 298 和 308 K 。然后,采用 Langmuir 吸附等温模型[公式(5)]和 Freundlich 吸附等温模型[公式(6)]对实验数据进行拟合。

$$\rho_e/q_e = 1/(q_m k_L) + \rho_e/q_m \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + 1/n \ln \rho_e \quad (6)$$

式中: ρ_e 为吸附平衡时溶液中污染物的质量浓度, mg/L ; q_e 为吸附平衡时的吸附量, mg/g ; q_m 为饱和吸附量, mg/g ; k_L 为 Langmuir 吸附平衡常数, L/mg ; k_F 为 Freundlich 吸附平衡常数, $(\text{mg/g})(\text{L}/\text{mg})^{1/n}$; n 为吸附强度相关常数。

采用公式(7)~(9)计算标准自由能变化(ΔG°)、标准熵变化(ΔS°)和标准焓变化(ΔH°) 3 个热力学参数,以进一步研究吸附过程的热力学特性。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (8)$$

$$\ln K = -\Delta G^\circ/(RT) = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/(RT) \quad (9)$$

式中： K 为分布系数 [由 $\ln(q_e/\rho_e)$ 与 ρ_e 作回归曲线得到的截距确定]， L/g ； ΔG^0 为吉布斯自由能变化量， kJ/mol ； ΔH^0 为焓变， kJ/mol ； ΔS^0 为熵变， $kJ/(mol \cdot K)$ ； R 为理想气体常数 [8.314 $J/(mol \cdot K)$]； T 为吸附温度， K 。

1.8 循环使用性能实验

按 1.4 节方法进行静态吸附实验，设定 CIP 初始质量浓度为 60 mg/L 。实验结束后，通过外加磁场将 MDSBC 从溶液中分离出来，用蒸馏水反复冲洗后加入 100 mL 脱附剂 (pH=3 的 HCl 溶液为脱附剂) 中进行解吸，先超声 30 min，然后转入转速为 120 r/min 、25 $^{\circ}C$ 的振荡培养箱中处理 4 h 后，再次固液分离，并用蒸馏水多次冲洗至 pH 稳定，将解吸后的吸附剂在 70 $^{\circ}C$ 真空干燥箱中干燥 12 h，再次进行吸附实验，考察吸附剂循环使用对 CIP 吸附量的影响。

2 结果与讨论

2.1 MDSBC 筛选

按 1.4 节进行实验，图 1 为 MDSBC、MIBWS 和 PMSBC 对模拟废水中 CIP 的吸附性能和磁滞回线测试 (VSM) 曲线。

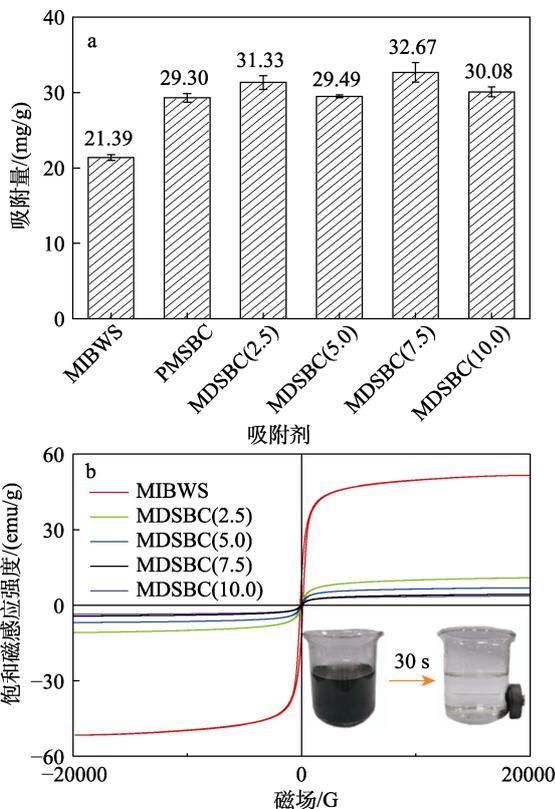


图 1 吸附剂对 CIP 的吸附性能 (a) 及其磁化曲线 (插图为混合液磁场中分离 30 s 的效果) (b)

Fig. 1 Adsorption of CIP by different adsorbents (a) and their corresponding magnetization curves, as well as separation effect of mixed solution for 30 s in magnetic field (b)

从图 1a 可以看出，MIBWS 和 PMSBC 对 CIP 的吸附量分别为 21.39 和 29.30 mg/g ；当 $m(1BWS) : m(PMS)$ 从 1.0 : 2.5 降低至 1.0 : 10.0，MDSBC(2.5)、MDSBC(5.0)、MDSBC(7.5)、MDSBC(10.0) 对 CIP 的吸附量分别为 31.33、29.49、32.67、30.08 mg/g ，均高于 MIBWS 和 PMSBC。虽然 MDSBC(7.5) 对 CIP 的吸附量 (32.67 mg/g) 最高，但其饱和磁感应强度较低，仅为 4.33 emu/g (图 1b)，很难在外加磁场的的作用下从水中分离出来。MDSBC(2.5) 对 CIP 的吸附量 (31.33 mg/g) 略低于 MDSBC(7.5)，但其饱和磁感应强度为 10.88 emu/g (图 1b)，高于其他 MDSBC。因此，最佳吸附剂为 MDSBC(2.5)，将其用于后续性能测定。

2.2 表征结果分析

2.2.1 BET 分析

图 2 为 MDSBC(2.5) 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。

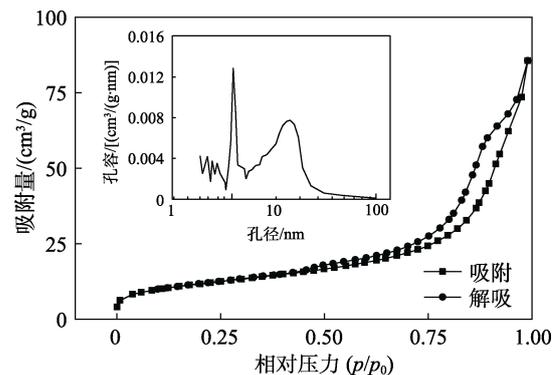


图 2 MDSBC(2.5) 的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线 (插图)

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption curve of MDSBC(2.5) and its pore size distribution curve (insert)

从图 2 可以看出，MDSBC(2.5) 具有 IV 型吸附曲线，等温线具有 H3 型迟滞环，且无明显的饱和和吸附平台，表明孔结构极其不规整。经计算，其 BET 比表面积、总孔容和平均孔径分别为 41.37 m^2/g 、0.13 cm^3/g 和 12.83 nm ，表明 MDSBC(2.5) 是一种典型的既有微孔又有介孔的复合材料。

2.2.2 XRD 分析

图 3 为 MDSBC(2.5) 的 XRD 谱图。

从图 3 可以看出，MDSBC(2.5) 的 XRD 谱图与碳 (C) (PDF#97-002-0351) 和 Fe_3O_4 (PDF#97-004-3001) 的标准衍射卡匹配良好。MDSBC(2.5) 在 $2\theta=29.49^{\circ}$ 、 42.19° 、 52.32° 和 61.20° 处峰分别对应 C 的 (110)、(200)、(211) 和 (220) 晶面；在 $2\theta=18.29^{\circ}$ 、 30.08° 、 35.43° 、 37.06° 、 43.06° 、 53.42° 、 56.94° 和 62.53° 处峰分别对应 Fe_3O_4 的 (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面，但峰强度

较低, 是因为受到 C 峰强度过高的影响。结合 VSM 曲线分析证明 MDSBC(2.5)有磁性 (图 1b), 表明 MDSBC(2.5)是磁性材料。

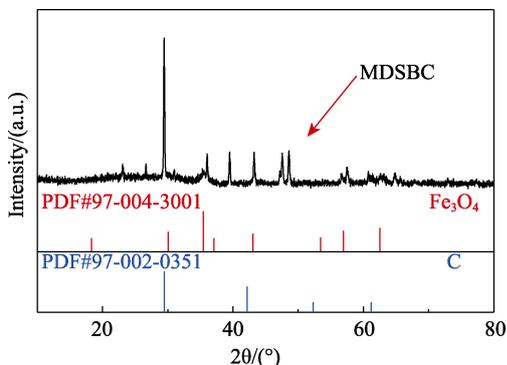


图 3 MDSBC(2.5)的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD pattern of MDSBC(2.5)

2.2.3 SEM 分析

图 4 为 MDSBC(2.5)和其吸附 CIP 后的 SEM 图。

从图 4 可以看出, MDSBC(2.5)外形不规则, 且以大小不一的片状结构为主 (图 4a), 片体表面铺满小颗粒, 较为粗糙 (图 4b)。MDSBC(2.5)吸附 CIP 后, 其表面的颗粒明显增加 (图 4c), 说明 CIP 被明显吸附到 MDSBC(2.5)表面。

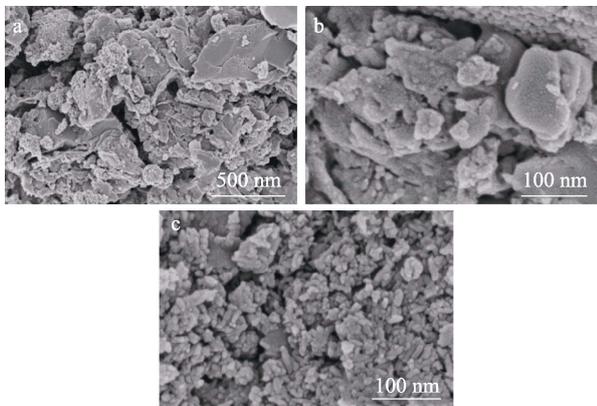


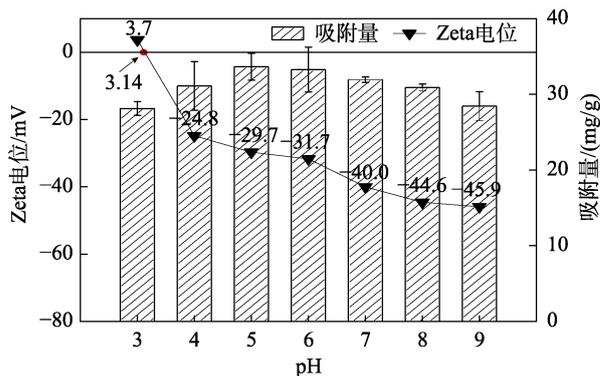
图 4 MDSBC(2.5)吸附 CIP 前 (a、b) 后 (c) 的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of MDSBC(2.5) before (a, b) and after (c) CIP adsorption

2.3 单因素实验结果分析

2.3.1 初始溶液 pH 的影响

图 5 为 pH 对 MDSBC(2.5)的 Zeta 电位和 CIP 吸附量的影响。

溶液的 pH 既影响吸附质的存在形式, 也影响吸附剂的表面特性, 是影响吸附过程的重要参数之一。从图 5 可以看出, 随着溶液 pH (3~9) 的增加, MDSBC(2.5)的 Zeta 电位逐渐减小, 表面负电荷逐渐增多, 对 CIP 的吸附量呈先增大后减小趋势。



CIP 初始质量浓度为 120 mg/L、温度 25 °C、pH=5、时间 4 h、吸附剂投加量 0.05 g

图 5 初始溶液 pH 对 MDSBC(2.5)的 Zeta 电位和 CIP 吸附量的影响

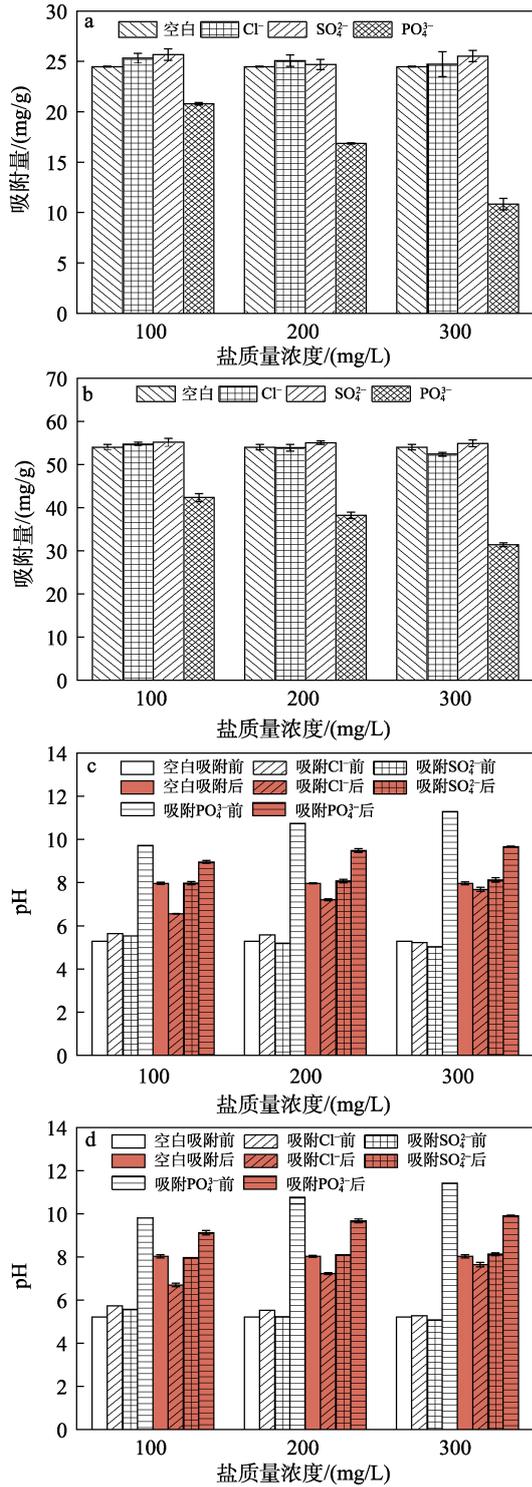
Fig. 5 Effect of initial solution pH on Zeta potential of MDSBC(2.5) and CIP adsorption capacity

当 pH=3 时, MDSBC(2.5)对 CIP 的吸附量最小, 为 28.13 mg/g; 当 pH=5 时, MDSBC(2.5)对 CIP 的吸附量最大, 为 33.65 mg/g。这是因为, MDSBC(2.5)的等电点为 3.14, 当 pH<3.14 时, MDSBC(2.5)表面带正电; 当 pH>3.14 后, MDSBC(2.5)表面带负电。研究^[33]表明, CIP 的解离常数 (pK_a) 为 5.90 和 8.89, 因此, 当 pH<5.90 时, CIP 以阳离子 (CIP⁺) 的形式存在; 当 5.90<pH<8.89 时, CIP 以两性离子形式存在; 而 pH>8.89 后, CIP 以阴离子 (CIP⁻) 的形式存在。结合 MDSBC(2.5)的等电点可知, 当溶液初始 pH=3 时, 表面带正电荷的 MDSBC(2.5)和 CIP⁺之间存在排斥作用, 影响了吸附效果; 当 pH=4~8 时, 带负电的 MDSBC(2.5)会选择性地与 CIP 的正电基团发生静电吸附; 当 pH=9 时, 带负电的 MDSBC(2.5)与 CIP⁻产生静电排斥, 从而降低了 MDSBC(2.5)对 CIP 的吸附。陆星羽等^[11]采用桉木屑和含油污泥制成的磁性活性炭吸附 CIP 时也得到类似结果。

2.3.2 共存阴离子的影响

图 6 为共存阴离子对 MDSBC(2.5)吸附 CIP 性能的影响。

从图 6a、b 可以看出, 在设置的两组 CIP 初始质量浓度实验中, Cl⁻和 SO₄²⁻对 MDSBC(2.5)吸附 CIP 的吸附量有略微的促进作用, 质量浓度变化对 CIP 的吸附影响不大; 而 PO₄³⁻则明显削弱了 MDSBC(2.5)对 CIP 的吸附。当 CIP 初始质量浓度为 80 mg/L, 加入 100、200、300 mg/L 的 PO₄³⁻, MDSBC(2.5)对 CIP 的吸附量与空白相比分别下降了 3.68、7.61、13.64 mg/g; 当 CIP 初始质量浓度为 200 mg/L, 加入 100、200、300 mg/L 的 PO₄³⁻, MDSBC(2.5)对 CIP 的吸附量分别下降了 11.68、15.81、33.64 mg/g。



a、c—CIP的初始质量浓度 80 mg/L；b、d—CIP的初始质量浓度 200 mg/L

图 6 共存阴离子对 CIP 吸附量的影响 (a、b) 及 CIP 溶液 pH 的影响 (c、d)

Fig. 6 Effect of co-existing ions on CIP adsorption capacity (a, b) and pH of CIP solution (c, d)

现有研究表明, 3 种阴离子 (Cl⁻、SO₄²⁻和 PO₄³⁻) 对 CIP 吸附的影响与反应体系关系较大, 且机理不同。陆星羽等^[11]采用桉木屑-含油污泥基磁性活性炭吸附 CIP 时发现, Cl⁻和 SO₄²⁻轻微削弱了磁性活性炭

对 CIP 的吸附; 而 PO₄³⁻则明显降低了磁性活性炭对 CIP 的吸附; AFZAL 等^[34]采用腐植酸改性凝胶珠吸附 CIP 时同样发现, PO₄³⁻对 CIP 吸附的削弱程度要远大于 Cl⁻和 SO₄²⁻, 其原因是 PO₄³⁻半径较大, 堵塞了吸附剂表面的孔道; AFZAL 等^[35]采用壳聚糖/生物炭凝胶珠吸附 CIP 时发现, Cl⁻和 SO₄²⁻对吸附量影响较小, 而 PO₄³⁻则造成 CIP 的吸附量下降了近 55%, 其原因在于加入的 NaCl 和 Na₂SO₄对系统 pH 影响较小, 而加入的 Na₃PO₄则将系统 pH 升至 11.35 和 11.43 (CIP 初始质量浓度为 80 和 200 mg/L 的离子共存实验), 不利于对 CIP 的吸附; LU 等^[38]采用大孔树脂 XAD-4 和交联树脂 MN-202 吸附 CIP 时发现, 当向反应体系中加入质量分数 3% 的 NaCl 溶液后, 两种树脂对 CIP 的吸附率分别提高了 93.5% 和 53.9%, 其原因在于 NaCl 的盐析效应降低了 CIP 的溶解度, 促进了 CIP 分子向树脂表面的扩散, 导致吸附率增加。

本文加入 Cl⁻和 SO₄²⁻后, CIP 吸附量增幅很小, 可以忽略盐析效应对 CIP 吸附的影响 (图 6a、b)。两个反应体系原溶液的 pH 均约为 5.3 (图 6c、d), 加入不同质量浓度的 Cl⁻和 SO₄²⁻后, 体系的 pH 均 < 6, 变化较小, 此时吸附处于高效区 (图 5)。而 Na₃PO₄加入到体系中后, 水解产生的 OH⁻导致原溶液 pH 升高至 9.83~11.43; 反应结束后, CIP 吸附量下降的同时, 溶液 pH 也降至 8.98~9.91, 原因是存在竞争性吸附。结合前述分析, 推测 PO₄³⁻对吸附的影响是堵塞 MDSBC(2.5)表面孔道和升高体系 pH 导致 OH⁻和 CIP⁻之间竞争性吸附这两方面原因造成的。

2.4 吸附动力学分析

图 7 为 MDSBC(2.5)吸附 CIP 的动力学实验结果拟合曲线, 相关参数列于表 1。

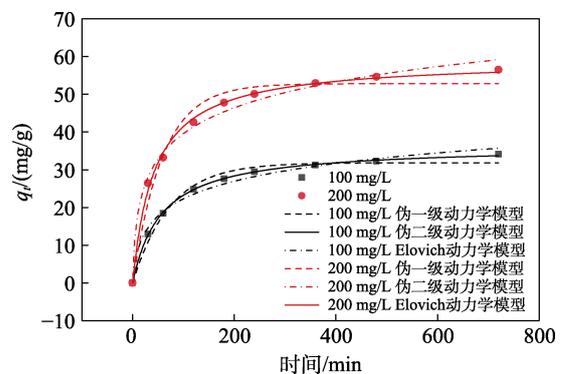


图 7 吸附动力学拟合曲线

Fig. 7 Fitting curves of adsorption kinetics

吸附动力学主要探究吸附剂与吸附质之间的吸附运动关系, 通过吸附动力学模型对实验数据进行拟合, 可以预测吸附质的去除率, 建立溶液中残余吸附质的时间依赖性, 推测和解释吸附过程的机理。

从图 7 可以看出, 对于两种不同初始 CIP 质量浓度 (100、200 mg/L) 的吸附过程, 在反应最初的 30 min 内, MDSBC(2.5)对 CIP 的吸附量都急剧上升, 表明吸附处于快速阶段。这是因为, 该阶段内 MDSBC(2.5)表面存在大量的活性位点, 易与 CIP 发生反应; 随着活性位点被逐渐占据, CIP 的吸附速率逐渐降低, 两个体系均在 720 min 时达到吸附平衡。

从表 1 可以看出, 伪二级动力学模型的相关系数 (R^2) 均高于伪一级和 Elovich 模型, 同时实验测定的 CIP 饱和和吸附量为 34.09 和 56.42 mg/g (图 7) 与模型计算出的吸附量 36.36 和 59.13 mg/g 更接近, 表明伪二级动力学模型更适用于描述 MDSBC(2.5) 对 CIP 的吸附过程, 表明在该过程中化学吸附起主要作用^[36]。

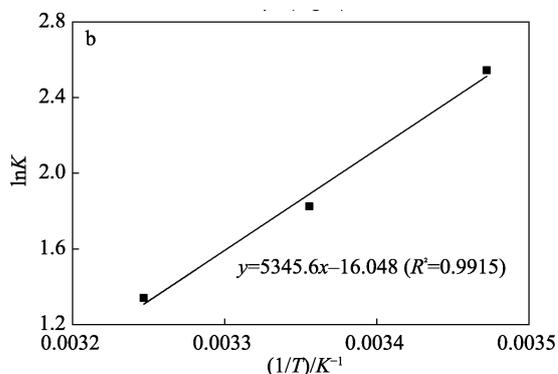
表 1 MDSBC(2.5)吸附 CIP 的动力学模型拟合参数
Table 1 Kinetic model fitting parameters for CIP adsorption by MDSBC(2.5)

初始质量浓度/ (mg/L)	伪一级动力学模型			伪二级动力学模型			Elovich 动力学模型		
	$q_e/(mg/g)$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/(mg/g)$	$k_2/[g/(mg \cdot min)]$	R^2	$\alpha/(mg/g)$	$\beta/(g \cdot min/mg)$	R^2
100	31.85	1.38×10^{-2}	0.985	36.36	4.86×10^{-4}	0.999	1.67	0.15	0.987
200	52.81	1.71×10^{-2}	0.975	59.13	3.96×10^{-4}	0.997	5.13	0.10	0.990

2.5 吸附热力学分析

图 8 为 MDSBC(2.5)对 CIP 的吸附等温模型拟合曲线和热力学拟合线, 相关参数列于表 2。

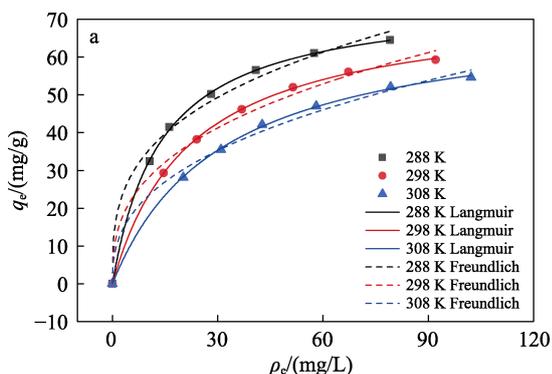
吸附等温模型主要研究吸附剂和吸附质在固-液界面的吸附平衡关系, 从而更好地评估吸附反应机理。从图 8a 可以看出, 同一温度下, q_e 随着 ρ_e 的增大而升高, 而低温有利于反应的进行。从表 2 可以看出, 在 3 组数据中, Langmuir 模型的 R^2 (0.999) 比 Freundlich 模型 (0.989~0.991) 更接近于 1, 表明 Langmuir 模型能更好地描述 MDSBC(2.5)对 CIP 的吸附过程, CIP 在 MDSBC(2.5)表面为单层吸附。



温度 25 °C、时间 12 h、pH=5

图 8 MDSBC(2.5)对 CIP 的吸附等温模型拟合曲线 (a) 和热力学拟合线 (b)

Fig. 8 Adsorption isothermal model fitting curve (a) and thermodynamic fitting lines (b) for MDSBC(2.5) adsorption CIP



从图 8 和表 2 可以看出, ΔG^0 (-6.091~ -3.438 kJ/mol) 均为负值, 表明该反应为自发过程; $\Delta H^0 < 0$, 其绝对值为 51.28 kJ/mol, 因此, 该吸附过程为物理、化学吸附^[37]的放热过程; $\Delta S^0 < 0$, 表明反应的混乱程度减少。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 模型的拟合参数及热力学常数

Table 2 Fitting parameters and thermodynamics constants of Langmuir and Freundlich models

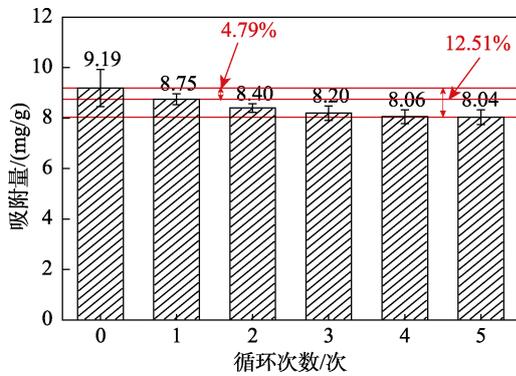
温度/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型			热力学常数		
	$q_m/(mg/g)$	$k_L/(L/mg)$	R^2	$k_f/[(mg/g)(L/mg)^{1/n}]$	n	R^2	$\Delta G^0/(kJ/mol)$	$\Delta H^0/(kJ/mol)$	$\Delta S^0/[kJ/(mol \cdot K)]$
288	75.80	0.072	0.999	16.971	-0.316	0.989	-6.091	-51.28	-0.16
298	73.83	0.045	0.999	12.158	-0.359	0.990	-4.523		
308	71.31	0.032	0.999	9.483	-0.386	0.991	-3.438		

2.6 循环使用性能结果分析

图 9 为 5 次循环使用 MDSBC(2.5)的 CIP 吸附性能。从图 9 可以看出, 随着循环使用次数的增加,

MDSBC(2.5)对 CIP 的吸附性能逐渐降低。MDSBC(2.5)对 CIP 的首次吸附量为 9.19 mg/g, 第 5 次循环使用时, 其吸附量下降至 8.04 mg/g, 较首次使用下

降了 12.51%，其原因可能是，每次 MDSBC(2.5) 吸附的 CIP 未能完全脱附。而 5 次循环使用后，MDSBC(2.5) 依然可以在外加磁场的帮助下快速实现固液分离回收，表明 MDSBC(2.5) 具有良好的循环使用性能。



温度 25 °C，时间 4 h，pH=5
图 9 MDSBC(2.5) 的循环使用性能
Fig. 9 Reusability of MDSBC(2.5)

2.7 CIP 去除机理研究

2.7.1 FTIR 分析

图 10 为 MDSBC(2.5) 吸附 CIP 前后的 FTIR 谱图。

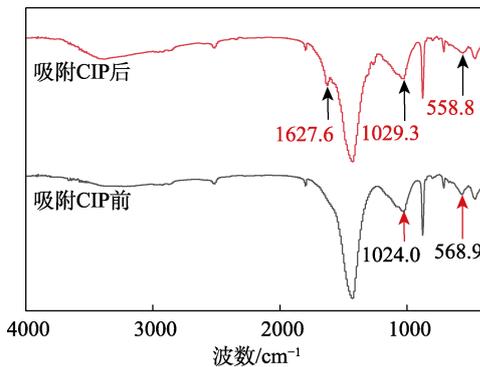


图 10 MDSBC(2.5) 吸附 CIP 前后的 FTIR 谱图
Fig. 10 FTIR spectra of MDSBC(2.5) before and after adsorption for CIP

从图 10 可以看出，1627.6 cm⁻¹ 处峰为吸附反应后新出现的，对应于 CIP 中 C=C 键的弯曲振动^[39]；1024.0 cm⁻¹ 处峰为吸附反应前—CH₂ 的伸缩振动^[40]，吸附反应后该峰移动至 1029.3 cm⁻¹ 处；568.9 和 558.8 cm⁻¹ 处峰分别为反应前后 Fe—O 键的伸缩振动^[41]，结果表明，CIP 被 MDSBC(2.5) 成功吸附。

2.7.2 XPS 分析

图 11 为 MDSBC(2.5) 吸附 CIP 前后的 XPS 全谱。

从图 11 可以看出，MDSBC(2.5) 吸附 CIP 后出现 F 1s 峰，且 N 1s 峰明显增强，表明 CIP (C₁₇H₁₈FN₃O₃·HCl·H₂O) 成功吸附在 MDSBC(2.5) 表面^[11]。

图 12 为 MDSBC(2.5) 吸附 CIP 前后的高分辨 XPS 谱图。

从图 12a、b 的 C 1s 高分辨 XPS 谱图可以看出，MDSBC(2.5) 吸附 CIP 前，在结合能 284.8、286.7 和 289.7 eV 处峰分别对应于 C=C、C—N 和 C=O^[42-44]；吸附 CIP 后，C=C、C—N 和 C=O 的峰移至结合能 284.6、286.3 和 290.2 eV 处^[45-47]，其中 C=C 的移动，表明 MDSBC(2.5) 与 CIP 所含的苯环之间产生了 π-π 堆积作用^[47]。

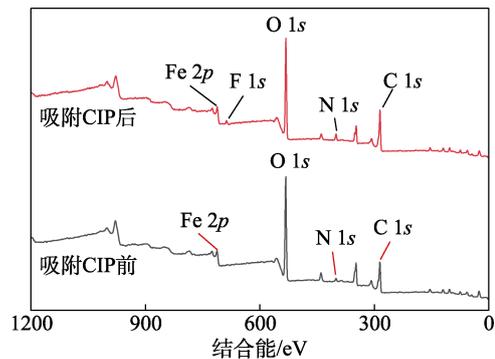
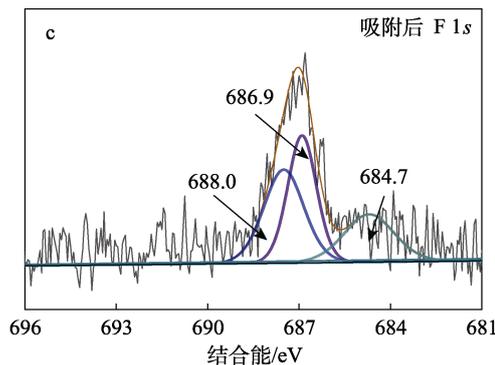
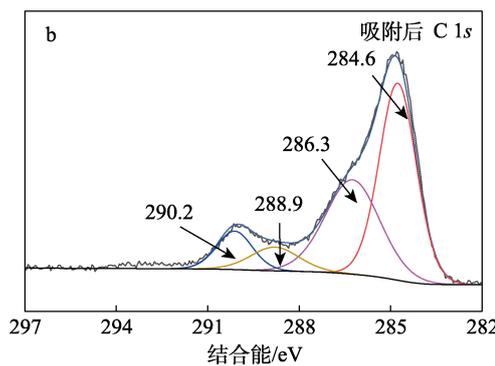
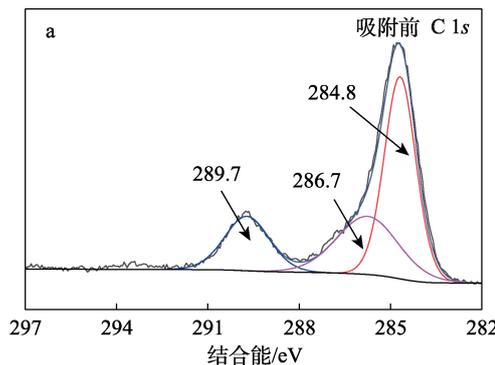


图 11 MDSBC(2.5) 吸附 CIP 前后的 XPS 全谱
Fig. 11 XPS full spectra of MDSBC(2.5) before and after CIP adsorption



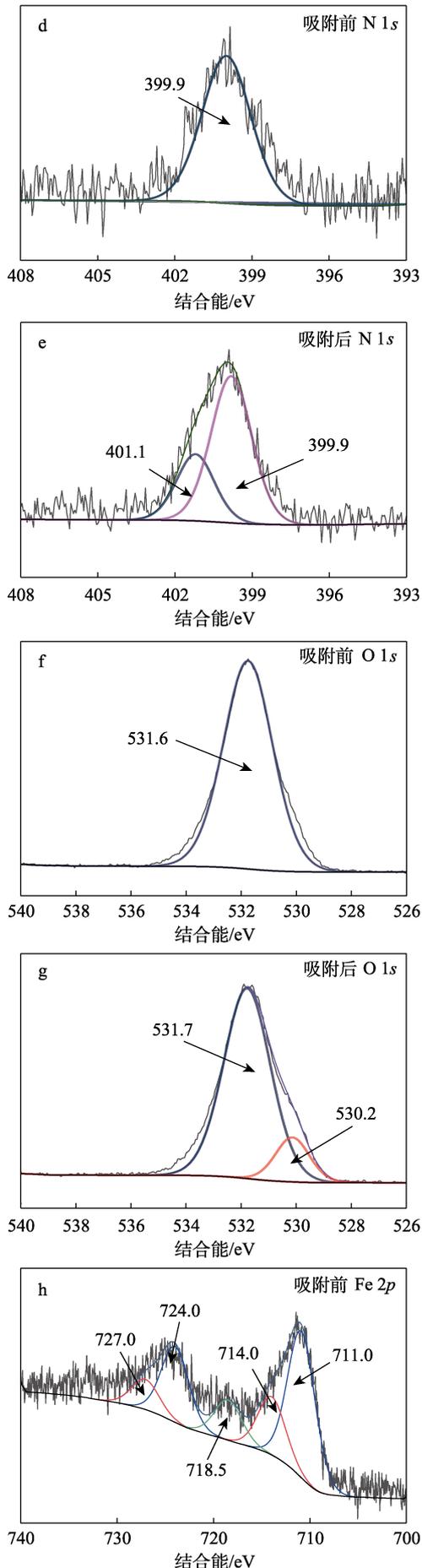


图 12 MDSBC(2.5)吸附 CIP 前后的高分辨 XPS 谱图
Fig. 12 High resolution XPS spectra of MDSBC(2.5) before and after CIP adsorption

从图 12c 的 F 1s 高分辨 XPS 谱图可以看出, MDSBC(2.5)吸附 CIP 后,结合能 684.7 eV 处峰对应于 $\text{Fe}^{3+}-\text{F}$ ^[48-49],结合能 686.9 和 688.0 eV 处峰则对应 C—F^[50]。现有研究^[51-52]表明,结合能 688~689 eV 处峰与有机 F 相对应。以上结果表明, MDSBC(2.5)成功地吸附了 CIP。

从图 12d、e 的 N 1s 高分辨 XPS 谱图可以看出,结合能 399.9 eV 处峰为 C—N^[53], MDSBC(2.5)吸附 CIP 后 C—N 的峰面积从 100%下降到 83.44%,而在结合能 401.1 eV 处新峰对应 NH_2^+ ,表明含氮官能团质子化并参与了 CIP 的吸附^[54]。

从图 12f、g 的 O 1s 高分辨 XPS 谱图可以看出, MDSBC(2.5)吸附 CIP 前,结合能 531.6 eV 处峰对应于 N—C=O 官能团; MDSBC(2.5)吸附 CIP 后,该峰消失,在结合能 531.7 和 530.2 eV 处出现对应于 C=O 和 Fe—O 的峰,说明 MDSBC(2.5)通过氧化反应吸附了 CIP^[30]。

从图 12h、i 的 Fe 2p 高分辨 XPS 谱图可以看出, MDSBC(2.5)吸附前,结合能 711.0 和 724.0 eV 处峰表明 Fe(II)的存在,结合能 714.0 和 727.0 eV 则表明 Fe(III)的存在^[55]。MDSBC(2.5)吸附 CIP 后,Fe(II)和 Fe(III)的峰值都发生了移动,而 Fe(II)的峰面积有所下降,原因是一部分 Fe(II)与 CIP 中的苯环形成了 $\pi-\pi$ 键,促进了 CIP 的吸附^[56]。

MDSBC(2.5)吸附 CIP 的机理示意图如图 13 所示。由以上分析可知, CIP 所含的—NH 和—OH 官能团作为电子供体与 MDSBC(2.5)表面的含氧官能团(如 C=O)结合,形成氢键;同时, CIP 所含 F、O 和 N 基团也可与 MDSBC(2.5)表面携带的—OH 结合形成氢键^[57-58]。氢键的形成增强了 MDSBC(2.5)对 CIP 的吸附。推测 MDSBC(2.5)吸附去除 CIP 的主要途径包括静电吸附、化学吸附、氢键和 $\pi-\pi$ 键作用。

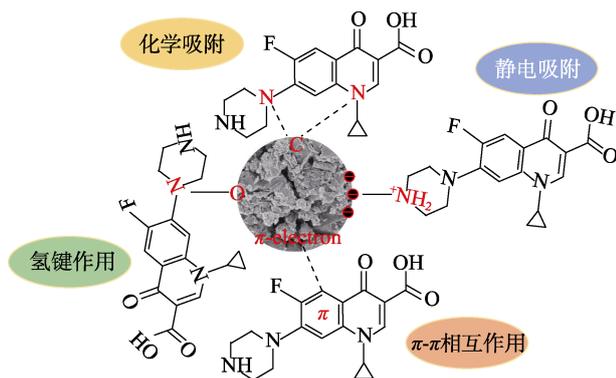


图 13 MDSBC(2.5)吸附 CIP 的可能途径

Fig. 13 Possible pathway of MDSBC(2.5) for CIP adsorption

3 结论

以 IBWS 和 PMS 为原料, 采用一锅法制备了 MDSBC, 并考察了 MDSBC 吸附水中 CIP 的性能。所得结论如下:

(1) $m(\text{IBWS}) : m(\text{PMS}) = 1.0 : 2.5$ 制备的 MDSBC(2.5)同时具备良好的 CIP 吸附性能和磁分离性能。

(2) 在初始溶液 $\text{pH}=3\sim 9$ 的范围内, 在 20 mL 初始质量浓度为 120 mg/L 的 CIP 溶液中添加 0.05 g 的 MDSBC(2.5)吸附剂, 吸附 4 h 后 $\text{pH}=3$ 时吸附量最低, 为 28.13 mg/g; $\text{pH}=5$ 时吸附量最高, 为 33.65 mg/g。

(3) 溶液中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对 MDSBC(2.5)吸附 CIP 的影响不大, 而 PO_4^{3-} 能够明显抑制 MDSBC(2.5)对 CIP 的吸附, 且抑制程度随 PO_4^{3-} 质量浓度的增加而增大。

(4) MDSBC(2.5)对 CIP 的吸附过程适用于伪二级动力学模型和 Langmuir 模型描述, 且吸附过程是自发的放热过程。MDSBC(2.5)在循环使用 5 次后, CIP 吸附量较首次使用下降了 12.51%。

(5) 机理分析结果表明, 物理吸附、化学吸附、氢键和 $\pi-\pi$ 键作用均参与了 MDSBC(2.5)对 CIP 的吸附过程。

本文可为自来水厂污泥和造纸污泥的资源化利用, 以及抗生素废水的治理提供参考。

参考文献:

[1] JIN L (金磊). Operation management of powdered activated carbon adsorption for antibiotics emerging contaminants removal in raw water[J]. *Water Purification Technology (净水技术)*, 2024, 43(7): 63-68.

[2] TARLOK S B, SANDEEP K, AASHIMA B, *et al.* Elucidation of interactions between ciprofloxacin hydrochloride monohydrate and constituents of nucleic acids in aqueous solutions at different temperatures[J]. *Journal of Chemical & Engineering*, 2022, 67(6): 1335-1349.

[3] WANG Y (王玉), YU G W (余广炜), JIANG R Q (江汝清), *et al.* Adsorption of ciprofloxacin hydrochloride by biochar from food waste digestate residues[J]. *Chemical Industry and Engineering*

Progress (化工进展), 2023, 42(4): 2160-2170.

[4] ZHANG Z B (张智博), DONG Y L (董怡琳), LI J C (李静超), *et al.* Degradation behavior and biological response of ciprofloxacin waste water by intimately coupled photocatalysis and biodegradation[J]. *Environmental Engineering (环境工程)*, 2023, 41(4): 18-25.

[5] LI N (李娜), XIA W (夏玮), SUN S Y (孙思宇), *et al.* Adsorptive removal of ciprofloxacin from water by carboxymethyl cellulose/ κ -carrageenan/MIL-53 composite aerogel[J]. *Environmental Chemistry (环境化学)*, 2024, 43(7): 1-14.

[6] LI J, YU G W, PAN L J, *et al.* Ciprofloxacin adsorption by biochar derived from co-pyrolysis of sewage sludge and bamboo waste[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27: 22806-22817.

[7] LIN C C, LEE C Y. Adsorption of ciprofloxacin in water using Fe_3O_4 nanoparticles formed at low temperature and high reactant concentrations in a rotating packed bed with co-precipitation[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 240: 0254-0584.

[8] MUTIA A, ARIYANTO T, PRASETYO I. Ciprofloxacin removal from simulated wastewater through a combined process of adsorption and oxidation processes using Fe/C adsorbent[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2022, 233: 146.

[9] XU H (徐浩), XIAO X B (肖湘波), TANG W B (唐文浩), *et al.* Concentration characteristics of antibiotics in urban aquatic environment of Haikou[J]. *Environmental Science & Technology (环境科学与技术)*, 2013, 36(9): 60-65.

[10] PENG S W, WEI Y F, HUANG Y M, *et al.* Highly efficient adsorption of antibiotic ciprofloxacin hydrochloride from aqueous solution by diatomite-basic zinc chloride composites[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30: 98490-98501.

[11] LU X Y (陆星羽), DENG X Y (邓晓辉), LI Y J (李英杰), *et al.* Adsorption properties of ciprofloxacin hydrochloride on magnetic activated carbon based on eucalyptus sawdust and oil sludge[J/OL]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024. DOI:10.13550/j.jxhg.20240080.

[12] GAO R Q, HUANG Y R, HE J L, *et al.* Preparation of MgAl layered double oxides and its adsorption kinetics for ciprofloxacin hydrochloride in water[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2022, 41: 6.

[13] QI Y B (齐亚兵). Research progress on degradation of antibiotics by activated persulfate oxidation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2022, 41(12): 6627-6643.

[14] ZHOU C Y (周朝云), LING Y L (令玉林), JIANG W X (蒋文雪), *et al.* Study on applying composite photocatalyst $\text{WO}_3/\text{RGO}/\text{BiOBr}$ to treat ciprofloxacin wastewater[J/OL]. *Industrial Water Treatment (工业水处理)*, 2024. DOI: 10.19965/j.cnki.iwt.2023-1229.

[15] ZHANG X (张宪), LONG J K (龙俊骞), GAO J N (高俊楠), *et al.* Study on degradation of ciprofloxacin in water through activation of peroxydisulfate by biochar@ CoFe_2O_4 [J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2023, 52(6): 1689-1691, 1696.

[16] ABDULLAH K, MUHANNA, RADIN M, *et al.* Ciprofloxacin removal from non-clinical environment: A critical review of current methods and future trend prospects[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 47: 102725.

[17] NIU X Y (牛新勇), CHANG C (常春), HAN X L (韩秀丽), *et al.* Adsorption performance of nitrogen-doped activated carbon for ciprofloxacin[J]. *Journal of Zhengzhou University (郑州大学学报)*, 2023, 44(4): 94-100, 106.

[18] LI X Y, JIANG Y Y, CHEN T Y, *et al.* Adsorption of norfloxacin from wastewater by biochar with different substrates[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2023, 45: 3331-3344.

[19] WANG Y S (王燕杉), HOU L A (侯立安), SONG Y J (宋英今), *et al.* Advances in application of biogas digestate-derived in water treatment[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(7): 1325-1332, 1354.

[20] XIE L H (谢林花), WANG S X (王淑新), LIU Y D (刘玉栋), *et al.* Study on the adsorption performance and mechanism of magnetic sludge-based biochar on tetracycline in wastewater[J]. *Technology of Water Treatment (水处理技术)*, 2024, 50(7): 60-65.

[21] WANG X X (王潇潇), CHEN Y (陈燕), LIU W (柳炜). Adsorption

- of enrofloxacin by activated carbon based on papermaking sludge[J]. *China Pulp & Paper (中国造纸)*, 2024, 43(2): 158-164.
- [22] WU M Y (吴明燊), TENG X (滕鑫), LIANG X T (梁兴唐), *et al.* Simultaneous removal of Se(IV) and ciprofloxacin from water by shrimp shell biochar/nano zerovalent iron[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2023, 52(2): 343-349.
- [23] YANG W (杨威), WANG G X (王国相), CHEN J N (陈俊楠), *et al.* Degradation of tetracycline in water by biochar-based rice husk and persulfate[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2024, 53(2): 341-345.
- [24] WANG J L (王佳乐), ZHU X L (朱小林). Preparation of biochar from paper sludge and its adsorption on ciprofloxacin[J]. *Paper Science & Technology (造纸科学与技术)*, 2024, 43(2): 17-23, 27.
- [25] WANG Z J, LIN Y Q, ZHOU H J, *et al.* Boosting persulfate activation via paper mill sludge-based biochar for efficient degradation of bisphenol A: Inherent multiple active sites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455(2): 142795.
- [26] LIU X M, WANG Y Q, ZHOU S Y, *et al.* Differentiated strategies of animal-derived and plant-derived biochar to reduce nitrogen loss during paper mill sludge composting[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 360: 127583.
- [27] GUO K Y (郭康鹰), GAO B Y (高宝玉), YUE Q Y (岳钦艳). Research status and prospect of the comprehensive utilization of paper mill sludge[J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering (土木与环境工程学报)*, 2021, 43(4): 118-131.
- [28] WANG S L, WEN Y M, HAMMARSTOM H, *et al.* Pyrolysis behaviour, kinetics and thermodynamic data of hydrothermal carbonization-treated pulp and paper mill sludge[J]. *Renewable Energy*, 2021, 177: 1282-1292.
- [29] XU Z Y, LIN Y Q, LIN Y J, *et al.* Adsorption behaviors of paper mill sludge biochar to remove Cu, Zn and As in wastewater[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 23:101616.
- [30] DU J Y (杜晶宇), WU X Y (吴心怡), LI J (李瑾), *et al.* Preparation of chitosan/magnetic biochar composites and its adsorption properties of ciprofloxacin[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2024, 54(6): 121-132.
- [31] TIE J X, LI W P, LIU H Y, *et al.* Efficient adsorption and reduction of Cr(VI) by a novel polyaniline modified magnetic iron-based waterworks sludge from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451(3): 137673.
- [32] ALSULAIH H, ALQAISSUM A, ALDOULAH A, *et al.* Comparative study of brand and generics ciprofloxacin tablets available in the Saudi market[J]. *Dissolution Technologies*, 2023, 30(2): 12-18.
- [33] TRAN Q, DO T, HA X, *et al.* Study of the ciprofloxacin adsorption of activated carbon prepared from mangosteen peel[J]. *Applied Sciences*, 2022, 12(17): 8770.
- [34] AFZAL M, YUE R Y, SUN X F, *et al.* Enhanced removal of ciprofloxacin using humic acid modified hydrogel beads[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 543: 76-83.
- [35] AFZAL M, SUN X F, LIU J, *et al.* Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan/biochar hydrogel beads[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 639: 560-569.
- [36] 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.
- [37] ALAKAYLEH Z, AL-AKAYLEH F, AL-REMAWI M, *et al.* Utilizing olive leaves biomass as an efficient adsorbent for ciprofloxacin removal: Characterization, isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2024, 196: 562.
- [38] LU Y P, JIANG M, WANG C W, *et al.* Impact of molecular size on two antibiotics adsorption by porous resins[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(3): 955-961.
- [39] AL GAMAL A, FALATH W, SALEH T. Enhanced efficiency of polyamide membranes by incorporating TiO₂-graphene oxide for water purification[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 323: 114922.
- [40] XU G J, YAO Y S, WU M, *et al.* Molecular simulation and experimental analysis on co-aging behaviors of SBS modifier and asphalt in SBS-modified asphalt[J]. *Molecular Simulation*, 2023, 49(7): 629-642.
- [41] TIEN N, TRANG N, MITTOVA V, *et al.* Structural, thermal, and magnetic properties of orthoferrite EuFeO₃ nanoparticles prepared by a simple co-precipitation method[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023, 34: 137.
- [42] CHEN X N, WANG X H, FANG G. A review on C 1s XPS spectra for some kinds of carbon materials[J]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2020, 28: 1-11.
- [43] XU J W, WANG J G, GE L H, *et al.* ZIF-8 derived porous carbon to mitigate shuttle effect for high performance aqueous zinc-iodine batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 610: 98-105.
- [44] LI C X, KONG D H, WANG B, *et al.* Conjugated microporous polymer derived N, O and S co-doped sheet-like carbon materials as anode materials for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2022, 134: 104293.
- [45] OKPALUGO T, PAKONSTANTINOU P, MURPHY H, *et al.* High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs[J]. *Carbon*, 2005, 43(1): 153-161.
- [46] ZHOU Y, LIN J, NIE X Y, *et al.* Theoretical identification of buckyionion fullerene C₂₀@C₆₀ isomers by XPS and NEXAFS spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 229: 117904.
- [47] PUERTO M, COSTA T, JORNADA J, *et al.* Pyrolysis of α -aminoacids under high-pressure investigated by XPS, Raman and infrared spectroscopy[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 211: 107-116.
- [48] HE X F, CHANG L B, WU H J, *et al.* Design of ZIF-67-derived Fe, N and F co-doped porous carbon material and evaluation of its ORR and OER performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 967: 171709.
- [49] ZHENG Z Z, SHI J, XIAO X J, *et al.* Synthesis by electrolysis of iron-based fluoride as cathode materials for lithium ion batteries[J]. 2024, 20: 306-316.
- [50] CHEN P Y, WANG B J, WU Z R, *et al.* Fluorinated soft carbon as an ultra-high energy density potassium-ion battery cathode enabled by a ternary phase K₃FC[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 77: 38-44.
- [51] HU J L, ZHANG L Z. Achieving F-doped porous hollow carbon nanospheres with ultrahigh pore volume via a gas-solid interface reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9: 27560-27567.
- [52] SAHIN H T. RF-CF₄ plasma treatment of tetrafluoroethane pre-deposited paper, Part 1: Hypotheses on surface reactions[J]. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2020, 40(2): 91-104.
- [53] HUANG L L, GAO Y Y, DIAO D F. N-doped graphene sheets induced high electrochemical activity in carbon film[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 470: 205-211.
- [54] LI L C (李垒成). Study on adsorption, migration mechanism and removal effect of ciprofloxacin in sandy media in the Zhengzhou section of the yellow river[D]. Zhengzhou: North China University of Water Resources and Electric Power (华北水利水电大学), 2022.
- [55] ZHANG S M, WANG X H, LI Y, *et al.* Moderate oxygen-deficient Fe₂O₃ by Fe(III) oxide nanoplates for high performance symmetric supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 565: 458-464.
- [56] ZHOU S H (周淑红), ZHANG B W (张博文), WEI J H (卫嘉华), *et al.* Study on the adsorption mechanism of several dyes by iron-modified biochar[J]. *Environmental Chemistry (环境化学)*, 2023, 42(11): 3928-3939.
- [57] MA Y F, LI M, LI P, *et al.* Hydrothermal synthesis of magnetic sludge biochar for tetracycline and ciprofloxacin adsorptive removal [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 319: 124199.
- [58] WANG J L (王佳乐), ZHU X L (朱小林). Preparation of biochar from paper sludge and its adsorption on ciprofloxacin[J]. *Paper Science & Technology (造纸科学与技术)*, 2024, 43(2): 17-23, 27.