

N 掺杂树脂基球形多孔炭的制备及吸附抗生素性能

余谟鑫^{1,2}, 朱 雨¹, 吕宋琢璞¹, 张 晨¹, 柯清平¹, 王晓婷^{1,3*}

(1. 安徽工业大学 化学与化工学院, 安徽 马鞍山 243000; 2. 中钢天源股份有限公司, 安徽 马鞍山 243000; 3. 马钢集团股份有限公司, 安徽 马鞍山 243000)

摘要: 首先, 以阳离子交换树脂为原料、 NH_4HCO_3 为 N 源制备了碳前驱体; 然后, 经 850 °C 高温活化制备了 N 掺杂树脂基球形多孔炭 (NSAC)。采用 BET、SEM、FTIR、XPS、纳米粒度与 Zeta 电位分析仪对 NSAC 进行了表征。将 NSAC 用于水体中盐酸金霉素 (CTC) 和左氧氟沙星 (LEV) 的吸附去除, 考察了高温活化时间对 NSAC 吸附性能的影响。结果表明, NSAC 具有球状分级多孔结构; 经 850 °C 高温活化 2.0 h 制备的 NSAC2.0 的比表面积和总孔体积最大, 分别为 1612 m^2/g 和 1.39 cm^3/g , 平均孔径为 3.50 nm, 非微孔孔容占比达到 47%, 是一种分级多孔炭材料; NSAC2.0 对 CTC 和 LEV 的吸附等温线符合 Langmuir 模型, 吸附动力学符合拟二级动力学模型; 根据 Langmuir 模型计算得出, NSAC2.0 对 CTC 和 LEV 的最大理论吸附量分别为 397 和 645 mg/g ; NSAC2.0 的零电位 (pH_{PZC}) 为 5.10, 在较大的 pH 范围 (1~10) 内能保持稳定的吸附能力。NSAC2.0 表面有丰富的含 C、O 和 N 的官能团, 可以与 CTC 和 LEV 分子发生静电相互作用、氢键作用、 π - π 相互作用以及孔隙填充效应, 实现对水体中 CTC 和 LEV 的吸附去除。NSAC2.0 经过 5 次循环后, 对 CTC 和 LEV 的吸附量仍有 148.7 和 311.6 mg/g , 具有良好的重复使用性。

关键词: 球形炭; 阳离子交换树脂; N 掺杂; 盐酸金霉素; 左氧氟沙星; 水处理技术

中图分类号: TQ424; X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 10-2251-11

Preparation of N-doped spherical porous carbon and its antibiotics adsorption performance

YU Moxin^{1,2}, ZHU Yu¹, LYU Songzhuopu¹, ZHANG Chen¹, KE Qingping¹, WANG Xiaoting^{1,3*}

[1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243000, Anhui, China; 2. Sinosteel New Materials Co., Ltd., Ma'anshan 243000, Anhui, China; 3. Magang (Group) Holding Co., Ltd., Ma'anshan 243000, Anhui, China]

Abstract: N-doped resin-based spherical carbon (NSAC) was prepared by high-temperature activation a carbon precursor, obtained from cation exchange resin as raw material and NH_4HCO_3 as nitrogen source, at 850 °C, and characterized by BET, SEM, FTIR, XPS, nanoparticle size and Zeta potential analyzer. The NSAC was used for the adsorption and removal of hydrochloric acid chlortetracycline (CTC) and levofloxacin (LEV) from water to analyze the influence of high-temperature activation time on its adsorption performance. The results showed that NSAC exhibited a spherical, hierarchical porous structure. The NSAC2.0 prepared by high-temperature activation at 850 °C for 2.0 h displayed the largest specific surface area of 1612 m^2/g , total pore volume of 1.39 cm^3/g , an average pore diameter of 3.50 nm, and a non-mesopore pore volume proportion of 47%, making it a hierarchical porous carbon material. The adsorption isotherms of NSAC2.0 for CTC and LEV fitted to the Langmuir model, and the adsorption kinetics followed a pseudo-second-order model. The maximum theoretical adsorption capacities of NSAC2.0 for CTC and LEV were 397 and 645 mg/g , respectively, based on calculation from Langmuir model. The zero-point charge (pH_{PZC}) of NSAC2.0 was 5.10, and it maintained stable adsorption capacity over a wide pH range (1~10). The surface of NSAC2.0 was rich in

收稿日期: 2024-10-13; 定用日期: 2024-12-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240779

基金项目: 安徽省博士后科研项目 (2021B547); 安徽省高校自然科学研究项目 (KJ2021A0399)

作者简介: 余谟鑫 (1978—), 男, 博士, 副教授, E-mail: yumoxin2005@aliyun.com. 联系人: 王晓婷 (1979—), 女, 博士, 副教授, E-mail: pingguo2911@sina.com.

functional groups containing C, O, and N, which could interact with CTC and LEV molecules through electrostatic adsorption, hydrogen bonding, π - π interactions, and pore-filling effects, thereby facilitating the adsorption and removal of CTC and LEV from water. NSAC2.0 had good reusability, after 5 cycles, the adsorption capacity for CTC and LEV remained at 148.7 and 311.6 mg/g, respectively.

Key words: spherical carbon; cation exchange resin; N-doping; hydrochloric acid chlortetracycline; levofloxacin; water treatment technology

抗生素是一种治疗细菌感染的药物, 广泛用于人类疾病治疗、畜牧业和养殖业。然而, 抗生素的广泛使用对环境以及人类的健康都产生了威胁^[1-2]。抗生素可以通过城市污水、畜牧业和含抗生素的垃圾产生的渗滤液等途径进入水环境中, 对水生生态系统造成包括生物群落的变化、抗生素耐药细菌的繁殖和耐药基因的传播等污染^[3-4], 因此, 对水环境中的抗生素去除迫在眉睫。水体中去除抗生素的方法主要有化学沉淀、膜分离、生物降解、光催化和吸附等^[5]。其中, 吸附法具有操作简单、脱除效率高、成本低等优点, 被广泛用于抗生素的去除^[6]。常用的吸附剂包括活性炭^[7]、纳米复合材料^[8]、金属有机框架 (MOF) 材料^[9-10]、金属氧化物^[11]、石墨烯^[12]等。WANG 等^[13]以猪粪为原材料, 在不同热解温度下制备了生物炭, 并探究了其对于左氧氟沙星 (LEV) 的吸附性能和机理, 结果发现, 热解温度 900 °C 制备的生物炭吸附量最高, 为 158 mg/g; 刘桂燕等^[14]以甘蔗渣为原料、三聚氰胺为 N 源, 采用一步炭化法制备了 N 掺杂甘蔗渣生物炭, 并研究了其对 LEV 的吸附行为和机理, 结果表明, 其吸附时间为 120 min 时, 去除率达到 95%, 吸附量为 252 mg/g; MIAO 等^[15]采用乳化交联法制备生物基氧化石墨烯/壳聚糖气凝胶微球, 经冷冻干燥后用于吸附 LEV。在 pH=8、温度 25 °C 时, 微球的吸附量最高, 为 51.5 mg/g; 宋红柚等^[16]以稻壳为原料, 采用 KOH 和 KMnO₄ 进行共改性, 研究了改性前后生物炭对盐酸金霉素 (CTC) 的吸附行为和去除率。在 pH=3 的条件下, 改性后生物炭对 CTC 的吸附量达到最高。对活性炭改性常用的化学活化剂有 KOH、ZnCl₂ 和 H₃PO₄ 等, 其虽然都有良好的造孔能力, 但是在制备过程中会对设备造成腐蚀^[17], 而且粉末炭吸附后不易与处理后的水溶液分离, 重复使用性较低, 同时会造成二次污染^[18]。因此, 研制一种易与水体分离, 制备过程中对设备无损害的炭材料非常有必要。

杂原子掺杂在吸附剂材料的制备中有着广泛的应用^[19], 它可以使炭材料获得较大的比表面积和更多的活性位点, 显著提高其吸附性能。N 原子掺杂可以为炭材料引入含 N 官能团, 而且可以增加炭的亲水性^[20]。

本文拟以阳离子交换树脂为原料, 碳酸氢铵

(NH₄HCO₃) 为 N 源, 制备炭前驱体, 再经高温活化制备 N 掺杂树脂基球形多孔炭 (NSAC)。并考察所制备球形炭对 CTC 和 LEV 的吸附性能, 探究其吸附机理。以期为制备方法简单、易与水体分离的炭材料研究提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

阳离子交换树脂 (ZGC108DQ), 宁波争光树脂有限公司; NH₄HCO₃, AR, 上海泰坦科技股份有限公司; LEV (质量分数 98%)、CTC, AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; NaOH、盐酸 (质量分数 36%), AR、乙醇 (质量分数 95%), 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水, 自制。

GSL-1600X 型高温真空管式炉, 合肥科晶材料技术有限公司; 3H-2000PS1 型比表面及孔径分析仪 (BET), 贝士德仪器科技 (北京) 有限公司; Nova Nano 430 型扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司; Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、EscaLab 250 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度与 Zeta 电位分析仪, 英国 Malvern 公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; 752 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 上海菁华科技仪器有限公司。

1.2 制备方法

首先, 将阳离子交换树脂放置在 105 °C 鼓风干燥箱中干燥 24 h, 备用; 按照 $m(\text{阳离子交换树脂}) : m(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 4 : 1$, 称取 5 g 的 NH₄HCO₃ 于烧杯中, 加入去离子水, 配成质量分数为 10% 的 NH₄HCO₃ 水溶液; 然后, 将阳离子交换树脂加入到烧杯中, 与 NH₄HCO₃ 溶液混合均匀后磁力搅拌 9 h, 经抽滤、去离子水洗涤后, 将树脂放入 105 °C 鼓风干燥箱中干燥 24 h。最后, 将干燥后的树脂置于瓷舟中, 放入高温真空管式炉中, 在 40 mL/min 流速的氩气气氛下, 以 5 °C/min 升温至 400 °C 炭化 3 h, 得到树脂基球形炭前驱体 NSAC₄₀₀。待降至室温后, 将 NSAC₄₀₀ 置于高温真空管式炉中, 在 40 mL/min 流速的氩气气氛下, 以 5 °C/min 升温至 850 °C 活化

2.0 h, 待降至室温后, 取出炭材料, 用去离子水洗涤、抽滤后, 放入 105 °C 鼓风干燥箱中干燥 24 h, 得到 N 掺杂树脂基球形多孔炭, 记为 NSAC2.0。

采用制备 NSAC2.0 的步骤, 调整 850 °C 活化时间分别为 1.0、1.5 h, 制备的 NSAC 分别记为 NSAC1.0、NSAC1.5。

1.3 表征与测试

BET 测试: 气体氦气、氮气, 脱气温度 200 °C, 测试温度 -196 °C。SEM 测试: 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 10 μ A, 电子加速电压 30.0 kV, 工作距离 4.5 mm。FTIR 测试: KBr 压片法, 波数范围 4000~400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。Zeta 电位测定: 电位测定范围 -200~200 mV, 样品尺寸 3 nm~100 μm 。XPS 测试: Al K_{α} 为射线源, 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, K_{α} 射线波长 (λ) = 0.1541 nm, 扫描速率 4 ($^{\circ}$)/min, 扫描范围 10°~90°。

1.4 吸附实验

首先, 配制不同质量浓度 (25、50、75、100、150、200、250 和 300 mg/L) 的抗生素水溶液 (即 CTC 或 LEV 模拟废水), 量取 50 mL 加至锥形瓶中, 然后加入 10 mg 的 NSAC。将锥形瓶置于转速为 160 r/min 的气浴恒温振荡器中, 在 25 °C 下反应 24 h 后, 采用 0.45 μm 的滤膜过滤溶液后, 使用紫外-可见分光光度计测定 CTC 和 LEV 溶液分别在 230 和 289 nm 处的吸光度。再根据吸光度 (x)-CTC 和 LEV 溶液质量浓度 (y , mg/L) 标准曲线方程 $y=28.36076x-0.06998$ ($R^2=0.99995$) 和 $y=15.29819x-0.54065$ ($R^2=0.99958$), 计算溶液中 CTC 和 LEV 的质量浓度。

1.5 吸附等温线实验

取 50 mL 不同初始质量浓度 (25、50、75、100、150、200、250 和 300 mg/L) 的抗生素水溶液于锥形瓶中, 分别加入 10 mg 的 NSAC, 放入气浴恒温振荡器 (25 °C, 160 r/min), 吸附 24 h 后, 用紫外-可见分光光度计测定溶液的吸光度, 根据 1.4 节方法计算溶液中抗生素的质量浓度。根据式 (1) 和 (2) 分别计算吸附量 (q_t , mg/g) 和去除率 (η , %) [21-22]。

$$q_t = (\rho_0 - \rho_t)V/m \quad (1)$$

$$\eta/\% = (\rho_0 - \rho_t)/\rho_0 \times 100 \quad (2)$$

式中: ρ_0 为抗生素的初始质量浓度, mg/L; ρ_t 为 t 时溶液中抗生素的质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂质量, g。

采用 Langmuir 吸附等温线模型 [式 (3)] 对实验数据进行拟合 [23]。

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{\rho_e}{q_m} \quad (3)$$

式中: ρ_e 为吸附平衡时抗生素的质量浓度, mg/L;

q_e 为平衡吸附量, mg/g; q_m 为最大理论吸附量, mg/g; K_L 为 Langmuir 吸附等温模型的常数, L/mg。

1.6 吸附动力学实验

向 50 mL 质量浓度为 100 mg/L 的抗生素水溶液中加入 10 mg 的 NSAC, 将其放入气浴恒温振荡器 (25 °C, 160 r/min) 中进行吸附实验, 并在吸附过程中定时取样, 按照 1.4 节方法计算溶液中抗生素的质量浓度。通过拟二级动力学吸附模型 [式 (4)] 来探究 NSAC 对抗生素的吸附动力学过程 [24]。

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式中: q_t 为 t 时的吸附量, mg/g; q_e 为平衡吸附量, mg/g; t 为吸附时间, min; K_2 为拟二级动力学方程的反应速率常数, g/(mg·min)。

1.7 pH 对吸附性能的影响

取 5 份初始质量浓度均为 300 mg/L 的抗生素水溶液, 用浓度为 1 mol/L 的盐酸或 NaOH 水溶液调节 pH 分别为 1、3、5、7 和 10, 加入 10 mg 的 NSAC2.0, 经 24 h 吸附后, 用紫外-可见分光光度计测定溶液的吸光度, 根据 1.4 节方法计算溶液中抗生素的质量浓度, 再根据式 (1) 计算出吸附量, 考察溶液 pH 对 NSAC 的抗生素吸附性能的影响。

1.8 回收循环稳定性实验

向 50 mL 质量浓度为 300 mg/L 的抗生素水溶液中加入 10 mg 的 NSAC2.0, 放入气浴恒温振荡器 (25 °C, 160 r/min), 吸附 24 h, 过滤, 将吸附后的球形炭放入质量分数为 95% 的乙醇水溶液中磁力搅拌 3 h 后, 经抽滤、去离子水洗涤, 并重复此过程 3 次。将回收的球形炭放在干燥箱中于 100 °C 烘干 12 h, 得到回收球形炭。使用回收球形炭再次进行吸附实验, 重复上述回收-吸附过程 5 次, 考察树脂基球形炭的回收循环稳定性。

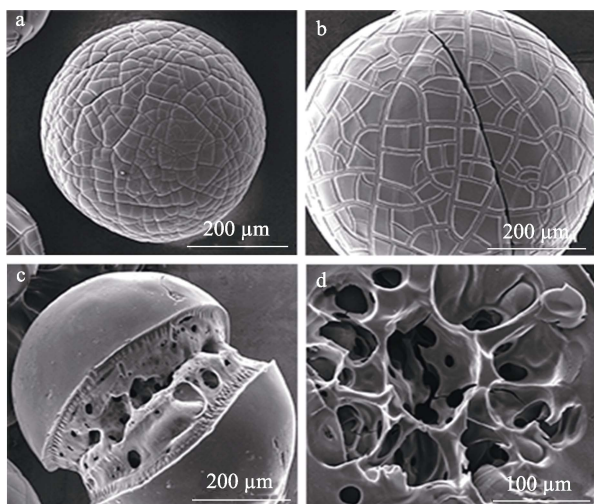
2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 SEM

图 1 为 NSAC 的 SEM 图。图 2 为 NSAC2.0 吸附 CTC 和 LEV 后的 SEM 图。

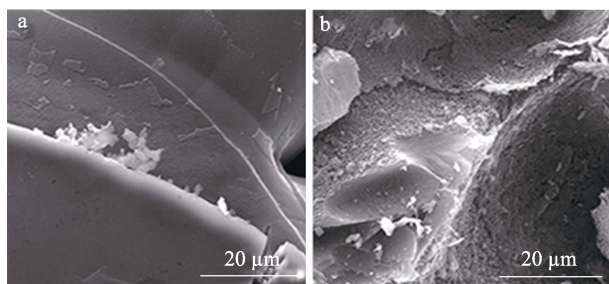
从图 1 可以看出, 不同高温活化时间制备的炭材料均呈现出较好的球状结构, 球形度高 (图 1a~c)。高温活化 2.0 h 的 NSAC2.0 已经开裂, 但未完全裂开, 仍保持着球状结构 (图 1c)。开裂的球形炭可以使内部得到充分的活化, 形成更多的孔洞和丰富的孔道结构 (图 1d), 可以为吸附质分子进入球形炭内部提供更多的通道, 同时可以暴露出更多的活性位点。



a—NSAC1.0; b—NSAC1.5; c、d—NSAC2.0

图 1 NSAC 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of NSAC

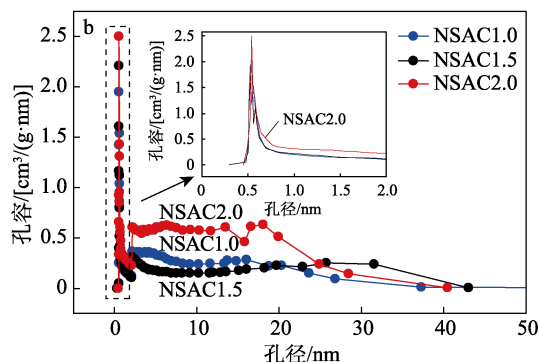
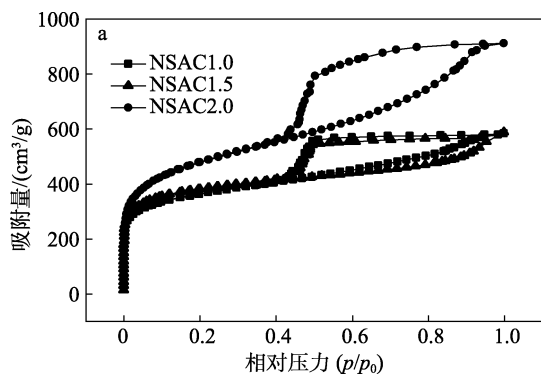
图 2 NSAC2.0 吸附 CTC (a) 和 LEV (b) 后的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of NSAC2.0 after adsorbing CTC (a) and LEV (b)

从图 2 可以看出, 吸附 CTC 和 LEV 分子后, NSAC2.0 的表面和内部附着了大量的雾凇状物质, 而吸附前 NSAC2.0 的表面光滑 (图 1d), 证实 CTC 和 LEV 被成功吸附在 NSAC2.0 上。

2.1.2 BET

图 3 为 NSAC 的 N_2 吸/脱附等温线和孔径分布图。

从图 3a 可以看出, 当 $p/p_0 < 0.1$ 时, NSAC 对 N_2 的吸附量迅速增加, 表明炭材料的孔隙结构中存在大量的微孔^[25]; 当 $p/p_0 = 0.1 \sim 0.4$ 时, 吸附量增长趋势较为缓慢; 当 $p/p_0 > 0.4$ 后, 吸附量升幅增加, 曲线出现了 H4 回滞环, 表明有一定的中孔存在^[26]。

图 3 NSAC 的 N_2 吸/脱附等温曲线 (a) 和孔径分布曲线 (b)
Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of NSAC

N_2 吸/脱附等温线表现出 I 型和 IV 型等温线特征, 表明 NSAC 表面存在微介孔结构。从图 3b 可以看出, NSAC 的孔径主要集中在 0.5~30.0 nm 之间, 这充分说明 NSAC 具有丰富的微孔和介孔, 是一种分级多孔炭材料。表 1 为 NSAC 的比表面积和孔结构参数。

表 1 NSAC 的比表面积和孔结构参数

Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of NSAC

NSAC	$D_{ap}/$ nm	$S_{BET}/$ (m^2/g)	$S_{mic}/$ (m^2/g)	$V_t/$ (cm^3/g)	$V_{mic}/$ (cm^3/g)	Non- V_{mic}/V_t
NSAC1.0	3.02	1191	768	0.89	0.56	0.37
NSAC1.5	2.93	1231	1063	0.86	0.59	0.31
NSAC2.0	3.50	1612	952	1.39	0.74	0.47

注: D_{ap} 为平均孔径; S_{BET} 为比表面积; S_{mic} 为微孔比表面积; V_t 为总孔体积; V_{mic} 为微孔体积; Non- V_{mic}/V_t 为非微孔容积与总孔体积之比。

从表 1 可以看出, NSAC 具有球状分级多孔结构, 当活化时间分别为 1.0 和 1.5 h 时, 制备的 NSAC1.0 和 NSAC1.5 比表面积 (1191 、 $1231 m^2/g$) 和总孔体积 (0.89 、 $0.86 cm^3/g$) 变化不大。当活化时间延长到 2.0 h 时, 制备的 NSAC2.0 比表面积 ($1612 m^2/g$) 和总孔体积 ($1.39 cm^3/g$) 达到最大, 平均孔径为 3.50 nm, 非微孔容积占比达到 47%。这可能是因为, 随着活化时间的增加, 球形炭表面产生更多的微孔, 内部孔道数量增加, 导致比表面积和总孔体积增大。

2.1.3 FTIR

图 4 为 NSAC2.0 及其吸附 CTC (记为 NSAC2.0/CTC, 下同) 和 LCV (记为 NSAC2.0/LEV, 下同) 后的 FTIR 谱图。

从图 4 可以看出, $3435 cm^{-1}$ 处峰归属于 $-NH_2$ 和 $-OH$ 的伸缩振动^[27-28], $-NH_2$ 的存在说明 NH_4HCO_3 掺杂成功地引入了 N 元素。NSAC2.0 吸附 CTC 和 LEV 后, $-NH_2$ 吸收峰强度增强, 可能是因为, CTC

和 LEV 成功吸附到了球形炭上。1631 cm^{-1} 处峰归属于 C=O 键的伸缩振动, 吸附 CTC 和 LEV 后吸收峰强度降低, 说明 C=O 键参与了吸附过程。C=O 键能够提供孤电子对, 结合 CTC 和 LEV 分子后形成了分子间氢键, 而由于 LEV 含有 F 原子, 能够形成更强的氢键, 因此, 推断 NSAC2.0 对 LEV 的吸附性能要高于 CTC。1086 cm^{-1} 处峰归属于 C—O 键的伸缩振动^[29], NSAC2.0 吸附 CTC 和 LEV 后吸收峰强度增强, 说明 C—O 键也参与了吸附过程。

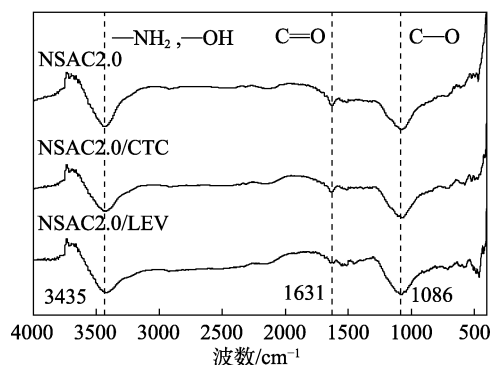


图 4 NSAC2.0 吸附 CTC 和 LCV 前后的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of NSAC2.0 before and after adsorption of CTC and LCV

2.1.4 Zeta 电位

图 5 为 NSAC2.0 的 Zeta 电位图。

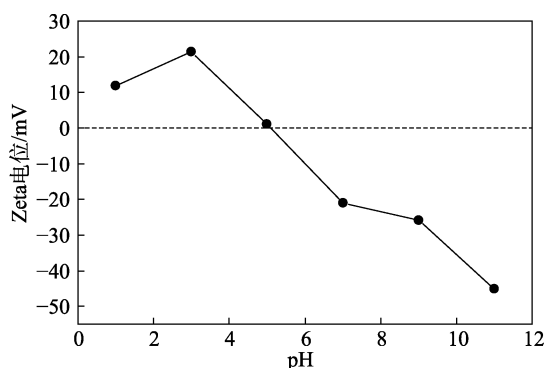


图 5 NSAC2.0 的 Zeta 电位

Fig. 5 Zeta potential of NSAC2.0

从图 5 可以看出, 随着 pH 的增加, NSAC2.0 表面电荷由正变负, NSAC2.0 的零电位 (pH_{PZC}) 为 5.10。表明在 $\text{pH} < 5.10$ 时, NSAC2.0 表面带正电荷, 有利于吸附带负电荷的污染物; 当 $\text{pH} > 5.10$ 后, NSAC2.0 表面带负电荷, 有利于吸附带正电荷的污染物。

2.1.5 XRD

图 6 为 NSAC₄₀₀ 和 NSAC 的 XRD 谱图。

从图 6 可以看出, NSAC₄₀₀ 在 $2\theta = 23.5^\circ$ 处出现一个宽峰, 对应于石墨的(002)晶面衍射峰。经过高温活化后的 NSAC 在 $2\theta = 43.6^\circ$ 左右处出现了(100)晶面衍射峰, 这表明高温活化后 NSAC 中存在石墨结

构^[30]。(002)晶面对应的特征峰峰型较宽, 而(100)晶面对应的峰强度较弱, 可能是高温活化过程中微晶结构发育不完全和形成无序石墨层所致, 说明炭材料中主要还是以无定形结构存在。此外, 经过高温活化后, NSAC 的(002)晶面衍射峰的强度增大, 说明炭材料的结晶度提高, NSAC 的形状规整, 边界清晰, 这与 SEM 表征结果一致。

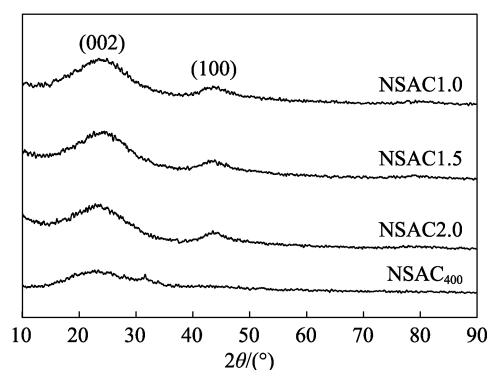


图 6 NSAC₄₀₀ 和 NSAC 的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of NSAC₄₀₀ and NSAC

2.1.6 XPS

图 7 为 NSAC 的 XPS 全谱图。表 2 是通过测量各元素特征峰的峰面积后, 利用灵敏度因子法得到 NSAC2.0、NSAC2.0/CTC 和 NSAC2.0/LEV 表面各元素质量分数。

从图 7 可以看出, NSAC 含有 C、O、S 和 N 4 种元素, 在结合能 284.8、532.7、163.9 和 400.0 eV 处分别出现 C 1s、O 1s、S 2p 和 N 1s 宽峰。

从表 2 可以看出, NSAC2.0 吸附 CTC 和 LEV 前后元素含量发生了变化, 一是因为, NSAC2.0 含有的 C、O、N 和 S 活性官能团在吸附过程中与 CTC 和 LEV 分子发生相互作用, 进而引起元素含量的变化, 反映了吸附过程中存在化学吸附; 二是因为, NSAC2.0 在吸附 CTC 和 LEV 后表面出现 Cl 和 F 元素, 从而导致整体元素的比例发生变化, 同时也说明 NSAC2.0 成功吸附了 CTC 和 LEV。

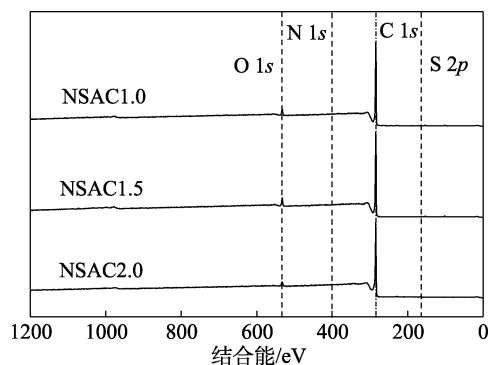


图 7 NSAC 的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectra of NSAC

表 2 NSAC、NSAC2.0/CTC 和 NSAC2.0/LEV 的 XPS 分析元素质量分数

Table 2 Mass fraction from XPS analysis of NSAC, NSAC2.0/CTC, and NSAC2.0/LEV

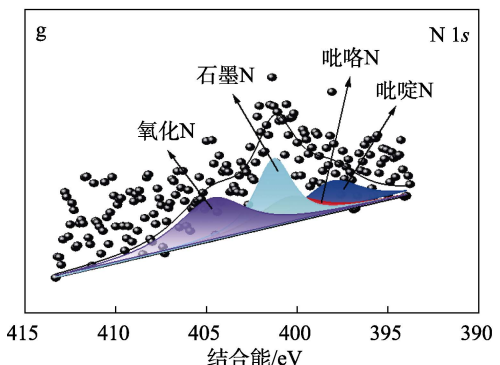
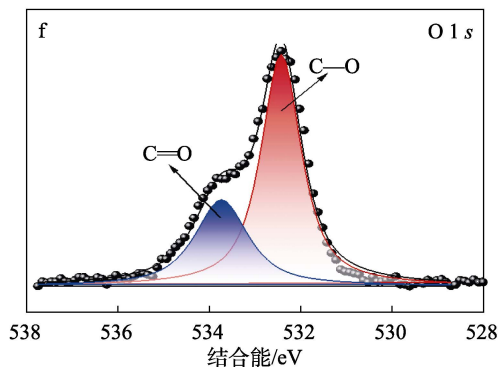
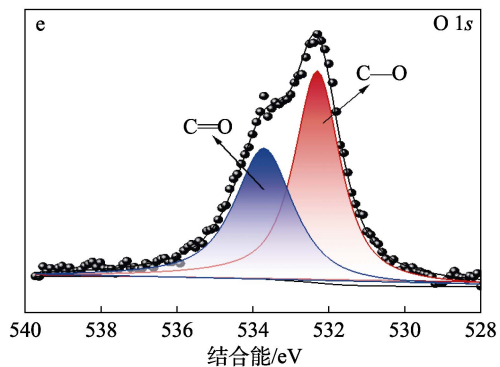
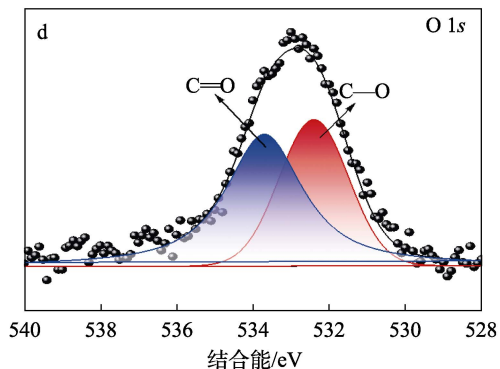
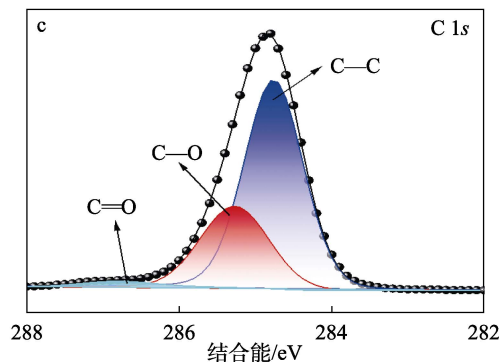
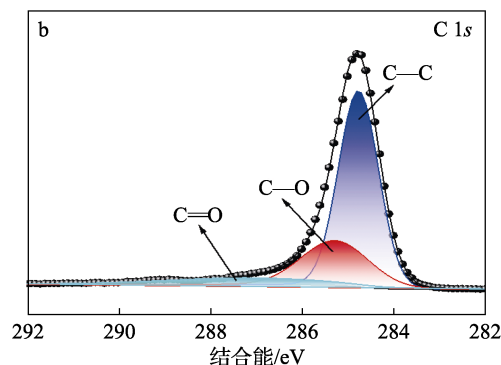
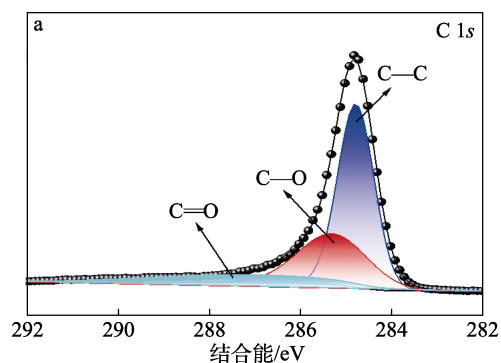
样品	质量分数/%					
	C 1s	O 1s	C 1 2p	N 1s	F 1s	S 2p
NSAC1.0	96.10	3.60	—	0.10	—	0.20
NSAC1.5	95.30	4.30	—	0.20	—	0.20
NSAC2.0	96.90	1.70	—	0.70	—	0.70
NSAC2.0/CTC	95.30	3.90	0.10	0.40	—	0.30
NSAC2.0/LEV	94.70	5.00	—	0.10	0.10	—

注：“—”表示未检测到数据。

NSAC2.0 吸附两种抗生素前后, N 和 S 元素含量明显降低, 说明含 N、S 的活性基团参与了吸附过程。

图 8 为 NSAC2.0、NSAC2.0/CTC 和 NSAC2.0/LEV 的 C 1s、O 1s、N 1s 高分辨 XPS 谱图。表 3 为通过分峰拟合得到各官能团特征峰的面积后, 根据灵敏度因子法得到各官能团的质量分数。

从图 8a~c 可以看出, NSAC2.0 吸附 CTC 和 LEV 前后, C 1s 在结合能 284.8、285.3 和 287.2 eV 附近有 3 个特征峰, 分别对应于 C—C、C—O 和 C=O, C 1s 官能团的质量分数均发生了变化(表 3)。吸附后 C—O 和 C=O 的质量分数下降, 可能是相关的活性官能团与 CTC 分子中的—OH、—CONH—和 LEV 分子中的—COOH 发生静电相互作用和氢键作用引起的; 但 C—C 的质量分数有所提升, 可能是 C—O 和 C=O 质量分数下降引起的。



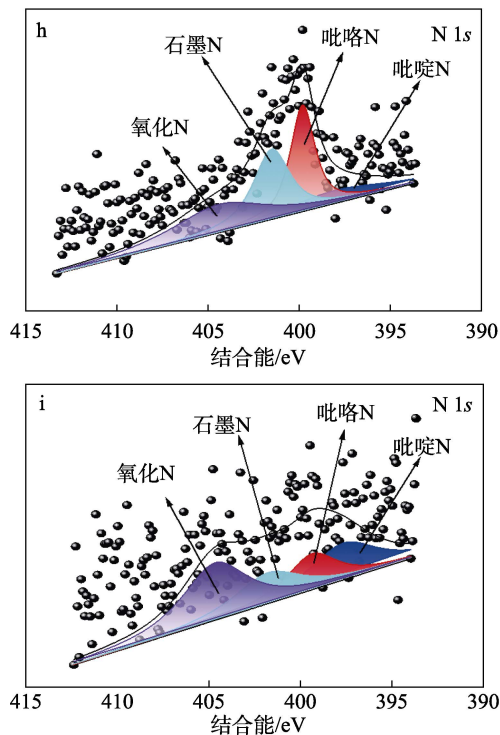


图 8 NSAC2.0 (a、d、g)、NSAC2.0/CTC (b、e、h) 和 NSAC2.0/LEV (c、f、i) 的 C 1s、O 1s、N 1s 高分辨 XPS 谱图

Fig. 8 High-resolution XPS spectra of C 1s, O 1s and N 1s of NSAC2.0 (a, d, g), NSAC2.0/CTC (b, e, h) and NSAC2.0/LEV (c, f, i)

从图 8d~f 还可以看出, O 1s 在结合能 532.4 和 533.7 eV 附近有两个特征峰, 分别为 C—O 和 C=O^[31]。当 NSAC2.0 吸附 CTC 和 LEV 后, 各官能团质量分数都发生了较为明显的变化(表 3)。吸附后 C=O 的质量分数明显降低, 可能是相关的活性官能团与 CTC 分子中的一OH、—CONH—和 LEV 分子中的一COOH 发生氢键作用和静电相互作用引起的; C—O 质量分数明显增长, 可能是 C=O 质量分数变化引起的。

从图 8g~i 还可以看出, NSAC2.0 的 N 1s 有 4 个特征吸收峰, 分别为吡啶 N(结合能 398.1 eV)、吡咯 N(结合能 400.5 eV)、石墨 N(结合能 401.3 eV)和氧化 N(结合能 404.7 eV)^[32], 进一步证实成功制备了 N 掺杂球形炭。NSAC2.0 中的含 N 官能团可与 CTC 和 LEV 分子中的 N 原子和 H 原子产生氢键效应。吡咯 N 和石墨 N 有很强的电负性, 可以与 CTC 和 LEV 形成 π - π 相互作用, 有效增强 NSAC2.0 对 CTC 和 LEV 的吸附。材料表面有大量含 O 和含 N 官能团(表 3), 该结果与 XPS 结果吻合。

2.2 吸附等温线分析

图 9 为 25 ℃下 NSAC 对 CTC (a) 和 LEV (b) 的吸附等温线。

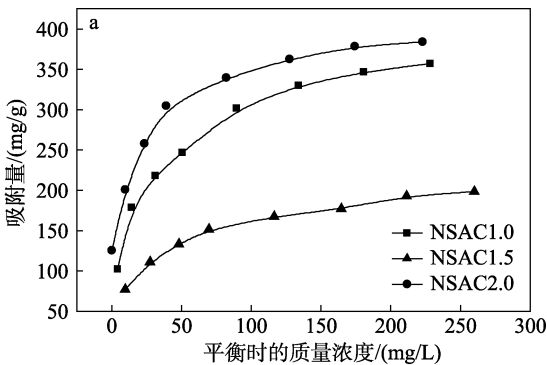
表 3 NSAC2.0、NSAC2.0/CTC 和 NSAC2.0/LEV 的 XPS 谱图官能团质量分数

Table 3 Functional groups mass fraction from XPS analysis for NSAC2.0, NSAC2.0/CTC and NSAC2.0/LEV

样品	质量分数/%								
	C 1s			O 1s		N 1s			
	C—C	C—O	C=O	C—O	C=O	吡啶 N	吡咯 N	石墨 N	氧化 N
NSAC2.0	57.29	30.23	12.48	41.15	58.85	21.50	17.57	28.25	32.68
NSAC2.0/CTC	65.17	25.00	9.83	56.00	44.00	14.40	28.87	28.31	28.42
NSAC2.0/LEC	68.38	29.51	2.11	67.05	32.95	24.74	18.01	20.22	37.03

从图 9 可以看出, NSAC 对 CTC 和 LEV 均展现出良好的吸附性能, 其中, NSAC2.0 的吸附性能最好, 这与之前的表征结果吻合。在 CTC 和 LEV 质量浓度相对较低时, NSAC2.0 对这两种抗生素的吸附等温线切线的斜率较大, 此时 NSAC2.0 具有充足的活性位点, 为抗生素分子与其充分接触提供了条件。然而, 随着 CTC 和 LEV 质量浓度的逐渐增加, 吸附等温线切线的斜率开始逐渐减小, 直至趋于水平。这是因为, NSAC2.0 表面的活性位点首先与抗生素分子结合, 随着表面的活性位点被逐渐占据后, 抗生素分子开始进入 NSAC2.0 的孔道内部, 与内部的活性位点接触。当 NSAC2.0 的所有孔道均被填满且内部活性位点被抗生素分子完全占据时,

吸附达到饱和状态。在此状态下, 即使抗生素质量浓度进一步提高, NSAC2.0 的吸附量也不会有显著提升。



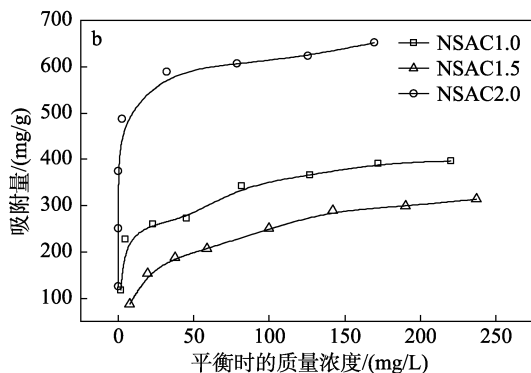


图 9 NSAC 对 CTC (a) 和 LEV (b) 的吸附等温线
Fig. 9 Adsorption isotherms of NSAC for CTC (a) and LEV (b)

图 10 为 25 °C 下 NSAC 对不同初始质量浓度 CTC 和 LEV 的 Langmuir 吸附等温模型拟合结果。

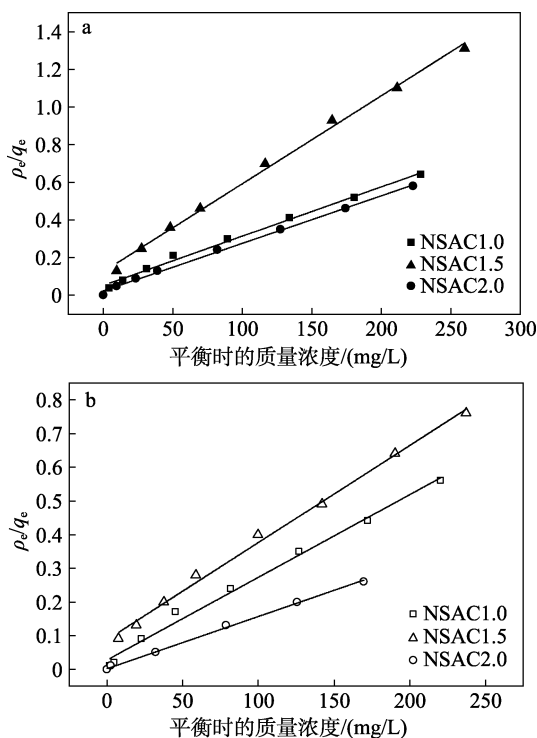


图 10 NSAC 对 CTC (a) 和 LEV (b) 的 Langmuir 吸附等温模型拟合线

Fig. 10 Fitting of Langmuir adsorption isotherm model for CTC (a) and LEV (b) by NSAC

从图 10 可以看出, NSAC 吸附 CTC 和 LEV 均符合 Langmuir 吸附等温模型 ($R^2 > 0.992$), 表明 NSAC 对两种抗生素的吸附主要为单分子层吸附。借助 Langmuir 模型计算得出, NSAC2.0 对 CTC 的最大理论吸附量为 397 mg/g, 而对 LEV 的最大理论吸附量高达 645 mg/g, 表明 NSAC2.0 对 CTC 和 LEV 具有良好的吸附性能。

图 11 为 25 °C 下 NSAC 对不同初始质量浓度 CTC 和 LEV 的去除率。

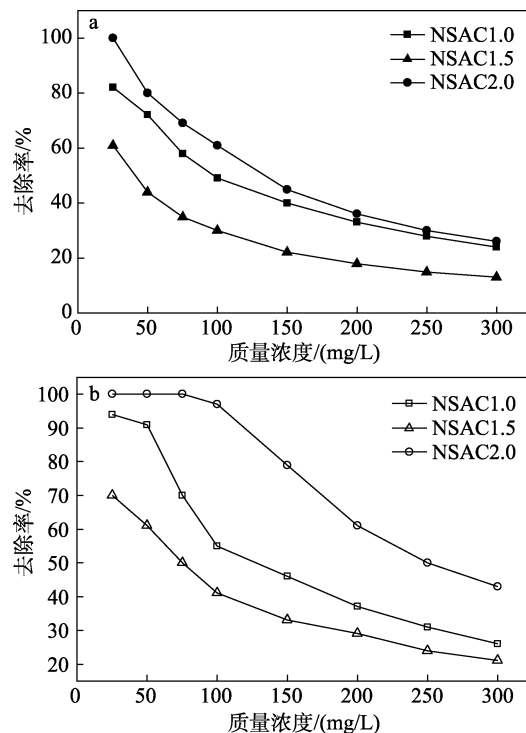


图 11 NSAC 对不同初始质量浓度 CTC (a) 和 LEV (b) 的去除率

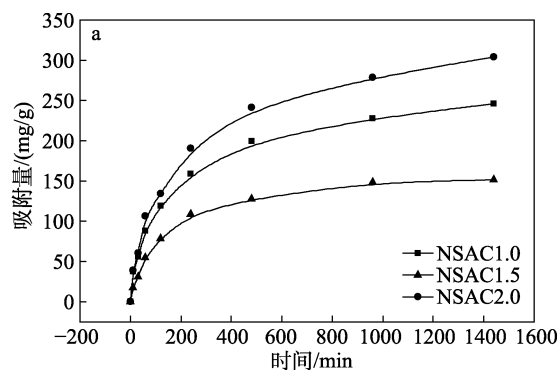
Fig. 11 Removal rate of NSAC for CTC (a) and LEV (b) with different mass concentrations

从图 11 可以看出, 当 CTC 溶液初始质量浓度较低 (< 50 mg/L) 时, NSAC2.0 对其吸附去除率较高, 达 80% 以上, 而 NSAC2.0 对较低质量浓度 (< 100 mg/L) 的 LEV 溶液具有更高的去除能力, 去除率可达 100%。随着抗生素溶液初始质量浓度的逐渐升高, 去除率逐渐降低, 这是由于 NSAC2.0 表面和内部的活性位点数量有限, 当活性位点全部被抗生素分子占据后, 吸附量将不再增加, 使得去除率逐渐降低。结果表明, NSAC2.0 在处理低质量浓度抗生素废水方面具有显著优势。

2.3 吸附动力学分析

图 12 为 NSAC 对 CTC (a) 和 LEV (b) 的吸附动力学实验结果。

从图 12 可以看出, 在吸附初期的 0~240 min, 由于 NSAC 表面有丰富的活性官能团, 它们能够迅速地与溶液中的抗生素分子结合, 因而吸附速率较快。



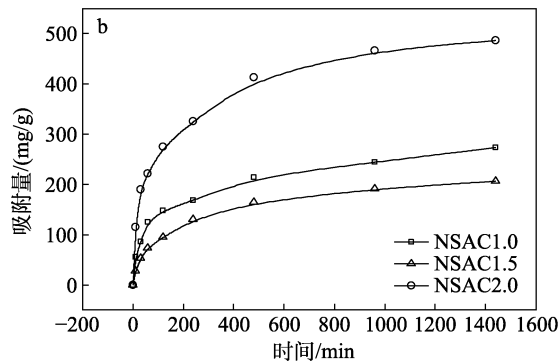


图 12 NSAC 对 CTC (a) 和 LEV (b) 的吸附动力学实验结果

Fig. 12 Experiment results of adsorption kinetics of CTC (a) and LEV (b) on NSAC

随着吸附时间延长至 240 min 后, NSAC 表面可用的吸附位点被抗生素分子占据, 此时吸附速率开始减小^[33]。抗生素分子开始进入 NSAC 的内部孔道, 与内部的活性位点接触。随着内部孔道逐渐被填满, NSAC 对抗生素的吸附逐渐达到饱和。在 480 min 后, NSAC 的表面和孔道内部的活性位点均被抗生素分子完全占据, 此时吸附达到饱和状态, 即使继续延长吸附时间, 吸附量也不再发生显著变化, 表明吸附过程已达到平衡。

图 13 为 NSAC 对 CTC 和 LEV 的拟二级动力学吸附模型拟合线, 表 4 为模型拟合参数。

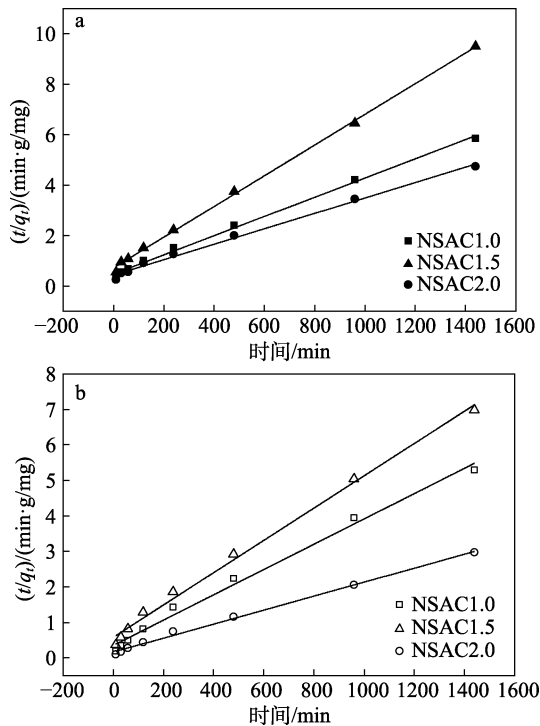


图 13 NSAC 对 CTC (a) 和 LEV (b) 的拟二级动力学吸附模型拟合线

Fig. 13 Fitting curves of pseudo-second-order kinetic model for the adsorption of CTC (a) and LEV (b) on NSAC

表 4 NSAC 对 CTC 和 LEV 的拟二级动力学吸附模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters of pseudo-second-order kinetic model for adsorption of CTC and LEV on NSAC

样品	拟二级动力学吸附模型参数		
	$q_e/(\text{mg/g})$	$K_2/[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	R^2
NSAC1.0/CTC	262	0.00003	0.9952
NSAC1.5/CTC	164	0.00005	0.9986
NSAC2.0/CTC	327	0.00002	0.9939
NSAC1.0/LEV	280	0.00004	0.9915
NSAC1.5/LEV	220	0.00004	0.9950
NSAC2.0/LEV	508	0.00002	0.9961

从图 13 和表 4 可以看出, NSAC 对 CTC 和 LEV 的吸附均符合拟二级动力学模型 ($R^2>0.991$)。表明 NSAC 与 CTC 或 LEV 之间的吸附作用以化学吸附为主。利用拟二级动力学模型计算得出, NSAC2.0 对 CTC 和 LEV 的平衡吸附量分别为 327 和 508 mg/g, 与吸附等温线实验结果相互印证 (图 10)。

2.4 pH 对吸附性能的影响分析

图 14 为 pH 对 NSAC2.0 吸附 CTC 和 LEV 性能的影响。

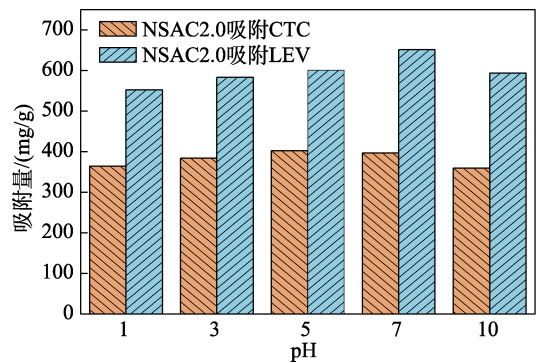


图 14 pH 对 NSAC2.0 吸附 CTC 和 LEV 性能的影响

Fig. 14 Effect of pH on adsorption performance of NSAC2.0 for CTC and LEV

从图 14 可以看出, 在不同 pH (1、3、5、7、10) 条件下, NSAC2.0 对 CTC 和 LEV 均保持较高的吸附能力, pH 对其吸附性能影响甚微, 在较大的 pH 范围 (1~10) 内都能保持稳定的吸附能力。根据 Zeta 电位结果 (图 5), NSAC2.0 的 $\text{pH}_{\text{PZC}}=5.10$ 。CTC 的解离常数为 $\text{p}K_{\text{a}1}=3.30$ 、 $\text{p}K_{\text{a}2}=7.44$, 当 $\text{pH}<3.30$ 时, CTC 主要以 CTCH_3 形式存在; 当 $\text{pH}=3.30\sim7.44$ 时, CTC 主要以两性离子 CTCH_2 形式存在; 当 $\text{pH}>7.44$ 后, CTC 主要以 CTCH^- 和 CTCH_2 形式存在。当 $\text{pH}<3.30$ 和 $\text{pH}>7.44$ 时, 由于 CTC 分子与 NSAC2.0 具有相同的电荷, 因此相互之间产生静电斥力, NSAC2.0 对 CTC 的吸附能力受到轻微抑制。在 $\text{pH}=3.30\sim7.44$ 时, NSAC2.0 对 CTC 的吸附能力略有提

升。这可归因于, NSAC2.0 和两性离子 CTCH₂⁺之间良好的静电相互作用。LEV 的解离常数为 $pK_{a1}=6.02$ 、 $pK_{a2}=8.15$, 当 $pH<6.02$ 时, LEV 主要以 LEV⁺形式存在; 当 $6.02<pH<8.15$ 时, LEV 主要以分子形式存在; 当 $pH>8.15$ 后, LEV 主要以 LEV⁻形式存在。在 $pH<5.10$ 和 $pH>8.15$ 时, 由于 NSAC2.0 与 LEV 存在静电斥力导致吸附量减少。 pH 的变化会引起 CTC、LEV 和吸附剂表面电荷的变化, 使得抗生素分子与 NSAC2.0 之间产生静电相互作用从而影响吸附过程。

2.5 循环稳定性分析

图 15 为 NSAC2.0 对 CTC 和 LEV 的循环稳定性考察结果。

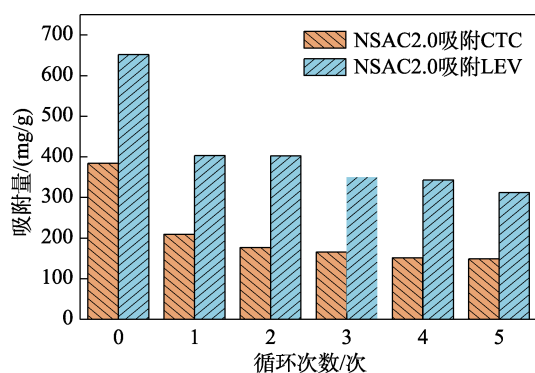


图 15 NSAC2.0 吸附 CTC 和 LEV 的循环稳定性

Fig. 15 Cycling stability of NSAC2.0 for adsorption of CTC and LEV

从图 15 可以看出, 经过 5 次循环再生后, NSAC2.0 对 CTC 和 LEV 的吸附量分别为 148.7 和 311.6 mg/g, 较首次吸附时的吸附量 (384.1 和 651.7 mg/g) 分别下降 61% 和 52%, 这可能是因为, 在解吸过程中,

吸附在 NSAC2.0 表面的抗生素分子容易被解吸, 而被吸附在球形炭内部孔道中的抗生素分子, 由于与 NSAC2.0 内部的活性位点发生了较强的相互作用, 不易被完全解吸, 导致多次循环再生过程中抗生素分子逐渐积累, 因此, NSAC2.0 的吸附性能逐渐下降。

表 5 为 NSAC2.0 与文献报道吸附剂的性能比较。

表 5 NSAC2.0 与文献报道吸附剂的性能比较

Table 5 Properties comparison between NSAC2.0 and different adsorbents

吸附剂	处理对象	最大理论吸附量/(mg/g)	参考文献
铜改性多壁碳纳米管	CTC	55.3	[34]
卫生纸废料衍生的碳纳米颗粒	CTC	200.1	[35]
磁性咖啡渣生物炭	CTC	223.63	[36]
香蒲渣基磁性纤维素复合材料	CTC	194.29	[37]
NSAC2.0	CTC	397	本文
天然沸石	LEV	22.17	[38]
稻壳水热炭	LEV	107	[39]
Zn/Zr-MOF 材料	LEV	187.1	[40]
氧化石墨烯	LEV	115.63	[41]
NSAC2.0	LEV	645	本文

从表 5 可以看出, NSAC2.0 对两种抗生素的最大理论吸附量均高于文献报道的其他吸附质, 表明 NSAC2.0 是一种吸附性能良好的吸附剂。这可能是因为, NSAC2.0 是具有较大的比表面积、丰富的孔隙结构和含 N 官能团的阳离子交换树脂基球形炭。

2.6 吸附机理推测

基于表征和测试结果, 推测 NSAC2.0 对 CTC 和 LEV 的吸附机理, 如图 16 所示。

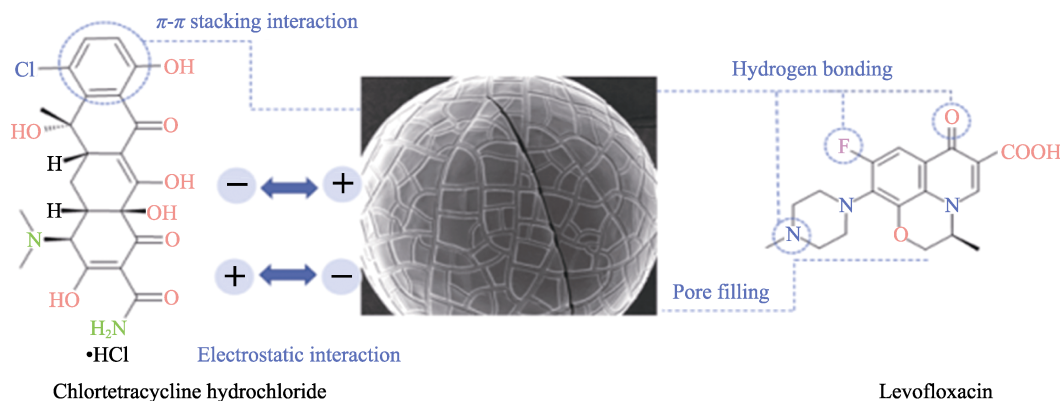


图 16 NSAC2.0 对 CTC 和 LEV 的吸附机理示意图

Fig. 16 Schematic diagram of adsorption mechanism of NSAC2.0 for CTC and LEV

NSAC2.0 不仅具有较大的比表面积和丰富的孔隙结构, 还含有丰富的活性位点。NSAC2.0 吸附 CTC 和 LEV 前后, C—C、C=O 和 C—O 键的质量分数发生了变化, 表明 NSAC2.0 与 CTC 和 LEV 分子发

生了氢键作用和静电相互作用。N 掺杂后 NSAC2.0 形成的吡啶 N、吡咯 N、石墨 N 和氧化 N 在吸附 CTC 和 LEV 后质量分数同样也发生变化, 证实 NSAC2.0 与 CTC 和 LEV 之间产生氢键作用和 π - π

相互作用。并且, 在不同 pH 条件下, NSAC2.0 表面所带的电荷会改变, 也对吸附性能产生影响, 可能是 NSAC2.0 与 CTC 和 LEV 分子发生了静电相互作用所致。NSAC2.0 具有丰富的微孔和介孔, 对 CTC 和 LEV 的吸附存在孔隙填充作用。由此可知, NSAC2.0 表面有丰富的含 C、O 和 N 官能团, 可以与 CTC 和 LEV 分子发生静电相互作用、氢键作用、 π - π 相互作用以及孔隙填充效应, 实现对水体中 CTC 和 LEV 的吸附去除。

3 结论

以阳离子交换树脂为原料, NH_4HCO_3 为 N 源, 制备炭前驱体, 经高温活化制备树脂基球形炭 NSAC。

(1) NSAC 呈良好的球状结构, 球形度高。其中, 活化时间 2.0 h 制备的 NSAC2.0 表面粗糙程度最高, 缺陷最多, 存在较大的孔洞, 开始出现开裂现象。

(2) NSAC2.0 的比表面积为 $1612 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 3.50 nm , 非微孔孔容占比达到 47%, 是一种分级多孔炭材料。

(3) NSAC2.0 表面含 C、O 和 N 官能团, 可与抗生素分子发生化学反应, 实现对 CTC 和 LEV 的高效去除。

(4) NSAC2.0 对 CTC 和 LEV 的吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型, 最大理论吸附量分别为 397 和 645 mg/g ; 也符合拟二级动力学模型, 平衡吸附量分别为 327 和 508 mg/g 。

(5) NSAC2.0 对 CTC 和 LEV 在较大的 pH 范围(1~10)内都能保持较好的吸附能力。CTC 和 LEV 在 NSAC 上的吸附机理有孔隙填充效应、静电相互作用、氢键作用和 π - π 相互作用等。

参考文献:

- [1] QIN W X, SUN N, WANG G Z, *et al.* Seaweed-derived hierarchically porous carbon for highly efficient removal of tetracycline[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2022, 35: 578-588.
- [2] ZONG Y Q, MA S H, GAO J M, *et al.* Synthesis of porphyrin Zr-MOFs for the adsorption and photodegradation of antibiotics under visible light[J]. *ACS Omega*, 2021, 6: 17228-17238.
- [3] HAYRERA F O, KIM D G, KO S O. Effects of chemical activation conditions on hierarchical porous carbon via oxytetracycline adsorption[J]. *Water*, 2023, 15(17): 3146.
- [4] LIANG S H, ZHANG H Y, DAI H R, *et al.* Efficient, rapid and simple adsorption method by polydopamine polystyrene nanofibers mat for removal of multi-class antibiotic residues in environmental water[J]. *Chemosphere*, 2022, 288: 132616.
- [5] MUKHERJEE D, BEHERA J, MONDAL S, *et al.* Critical perspectives on metal-organic frameworks and their composites for the adsorptive removal of antibiotics from wastewater matrices[J]. *Crystal Growth & Design*, 2023, 23(11): 7612-7634.
- [6] LIN X Y, ZENG W P, CHEN Y L, *et al.* UiO-66-derived porous carbon adsorbents: Synthesis, characterization and tetracycline adsorption performance[J]. *Carbon Letters*, 2022, 32: 875-884.
- [7] KIELBASA K, BAYAR S, VAROL E A, *et al.* Carbon dioxide adsorption over activated carbons produced from molasses using H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl, NaOH, and KOH as activating agents[J]. *Molecules*, 2022, 27(21): 7467.
- [8] FATIMAH I, CITRADEWI P W, FADILLAH G, *et al.* Enhanced performance of magnetic montmorillonite nanocomposite as adsorbent for Cu(II) by hydrothermal synthesis[J]. *Journal Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104968.
- [9] MENG X M, YANG L, JIANG W J, *et al.* Adsorption of acetone and toluene by N-functionalized porous carbon derived from ZIF-8[J]. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 2022, 111: 137-146.
- [10] HAN R, ZHAO M, XIAO D L, *et al.* N-doped regular octahedron MOF-199 derived porous carbon for ultra-efficient adsorption of oxytetracycline[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 302: 121960.
- [11] ALGARNI T S, AL-MOHAIMEED A M. Water purification by absorption of pigments or pollutants via metaloxide[J]. *Journal of King Saud University-Science*, 2022, 34(8): 102339.
- [12] VELUSAMY S, ROY A, SUNDARAM S, *et al.* A review on heavy metal ions and containing dyes removal through graphene oxide-based adsorption strategies for textile wastewater treatment[J]. *The Chemical Record*, 2021, 21: 1570-1610.
- [13] WANG Z, JIANG H M. Comparative study on characteristics and mechanism of levofloxacin adsorption on swine manure biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 351: 127025.
- [14] LIU G Y (刘桂燕), CHE H X (车晖贤), BIN W Y (宾万艳), *et al.* Research on adsorption of antibiotic levofloxacin by N-doped biochar[J]. *Carbon Techniques (炭素技术)*, 2024, 43(2): 43-48.
- [15] MIAO P P, GAO J, HAN X B, *et al.* Adsorption of levofloxacin onto graphene oxide/chitosan composite aerogel microspheres[J]. *Gels*, 2024, 10(1): 81.
- [16] SONG H Y (宋红柚), XU Z J (许中坚), MEI H X (梅华贤). Adsorption of chlortetracycline and oxytetracycline to modified rice husk biochar[J]. *Earth and Environment (地球与环境)*, 2024, 52(5): 641-651.
- [17] DENG Y, CHEN J F, XIAO Z D, *et al.* A novel N self-doped porous biochar synthesized by KHCO_3 -activated chicken feather for the remediation of tetracycline-contaminated water and soil[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2024, 235: 133.
- [18] GUO D W, WU J B, FENG D D, *et al.* Mechanism of efficient magnetic biochar for typical aqueous organic contaminant combined-adsorption removal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2023, 247: 107795.
- [19] ZHU Y T, SHEN J, GUO M L, *et al.* Nitrogen-doped magnetic porous carbon material from low-cost anion-exchange resin as an efficient adsorbent for tetracyclines in water[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30: 27315-27327.
- [20] XIE Y P, DU G X, PANG J J, *et al.* One-step preparation of magnetic N-doped sodium alginate-based porous carbon and efficient adsorption of bisphenol A[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30: 99842-99854.
- [21] LI H X, ZHU H, QIU J Q, *et al.* Adsorption behavior of chloramphenicol on an activated carbon from pomelo peel using KClO_3 activator[J]. *New Journal of Chemistry*, 2024, 48: 7081-7091.
- [22] YANG M N, FANG C Q, SU J, *et al.* Porous carbon derived from waste corrugated paper with KOH-NaOH mixture and its adsorption property for methylene blue[J]. *Carbon Letters*, 2023, 33: 1205-1215.
- [23] NIU G (牛戈), WANG L C (王磊超), HUA M Q (华明清), *et al.* Adsorption of tetracycline in wastewater by copper-based nitrogen-carbon microspheres[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(10): 2310-2320.
- [24] SHI R, CHEN H Y, LIU B G, *et al.* Porous carbon fibers from low-temperature sodium amide activation for acetone adsorption[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 286: 126186.
- [25] RONG L L, WU L G, ZHANG T, *et al.* Significant differences in the effects of nitrogen doping on pristine biochar and graphene-like biochar for the adsorption of tetracycline[J]. *Molecules*, 2024, 29(1): 173.
- [26] ZHANG B P, YANG D J, QIU X Q, *et al.* Influences of aggregation behavior of lignin on the microstructure and adsorptive properties of lignin-derived porous carbons by potassium compound activation[J]. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 2020, 82: 220-227.
- [27] JIANG J, SONG W, ZHANG M, *et al.* Magnetic nitrogen-doped carbon composites decorated with carbon nanotubes for adsorption of malachite green[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(14): 12882-12892.
- [28] SODKOUIEH S M, KALANTARI M, SHAMSPUR T. Methylene blue adsorption by wheat straw-based adsorbents: Study of adsorption kinetics and isotherms[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2023, 40(4): 873-881.