



能源环境保护

Energy Environmental Protection

ISSN 1006-8759, CN 33-1264/X

《能源环境保护》网络首发论文

题目：铁掺杂氮化硼对制药废水中土霉素的吸附性能研究
作者：王勇，吴昊峰，金艳，罗贵铃，巢艳红，朱文帅
收稿日期：2022-11-28
网络首发日期：2023-02-07
引用格式：王勇，吴昊峰，金艳，罗贵铃，巢艳红，朱文帅. 铁掺杂氮化硼对制药废水中土霉素的吸附性能研究[J/OL]. 能源环境保护.
<https://kns.cnki.net/kcms/detail//33.1264.x.20230207.1118.001.html>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

铁掺杂氮化硼对制药废水中土霉素的吸附性能研究

王 勇¹, 吴昊峰², 金 艳¹, 罗贵铃¹, 巢艳红^{1,2}, 朱文帅^{2,*}

(1. 江苏大学药学院, 江苏镇江 212013; 2. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要:为减少工业制药废水中的土霉素污染,采用绿色、快速的球磨工艺一步合成了铁掺杂氮化硼纳米片(Fe-BN),并研究了其对制药废水中土霉素的去除性能。利用球磨的物理机械力,同步实现商品氮化硼的高效剥离和铁基活性中心的掺杂。通过XRD、FTIR、XPS、TEM、N₂-吸附脱附曲线等表征分析吸附剂Fe(5%)-BN的理化性质,并系统研究了其对土霉素(OTC)的吸附性能和机理。结果表明:Fe(5%)-BN的比表面积在球磨45 min后提升了3倍以上,Fe元素主要以Fe₂O₃的形式掺杂在BN片层结构中,OTC在Fe(5%)-BN上的吸附容量相较其前驱体商品氮化硼提升了约7.7倍;吸附符合准二级动力学模型和Freundlich等温线模型,吸附过程为自发吸热,吸附机理主要是阳离子桥作用、静电相互作用和 π - π 作用;经过4次吸附-解吸循环后,OTC的去除率仍高于94%,循环稳定性良好。

关键词:氮化硼;球磨;吸附;土霉素;制药废水

中图分类号:X703

文献标识码:A

Fe-doped boron nitride for adsorption of oxytetracycline in pharmaceutical wastewater

WANG Yong¹, WU Haofeng², JIN Yan¹, LUO Guiling¹, CHAO Yanhong^{1,2}, ZHU Wenshuai^{2,*}

(1. School of Pharmacy, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. State Key Laboratory of Heavy Oil, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract: To reduce the environmental pollution of oxytetracycline (OTC) in pharmaceutical wastewater, Fe-doped boron nitride nanosheets (Fe-BN) were synthesized in one step with a green and rapid ball milling process, and the adsorption performance of oxytetracycline on them was investigated. The shear stress provided by the mill balls completed thinning and Fe doping of BN at the same time. The properties of the adsorbent were analyzed by XRD, FTIR, XPS, TEM and nitrogen adsorption. Fe(5%)-BN with the best performance was selected for comprehensive adsorption performance and mechanism research, and the results showed that the specific surface area of it was enhanced more than 3 times after 45 minutes of ball milling. Fe element was mainly doped in the BN lamellar structure in the form of Fe₂O₃. Compared with commercial boron nitride, the adsorption capacity of OTC on Fe(5%)-BN increased by 7.7 times. The adsorption conforms to the quasi-second-order kinetic model and Freundlich isotherm model and the adsorption process is spontaneous endothermic. The adsorption is mainly through cation bridge, electrostatic interaction and π - π interaction. After four adsorption-desorption cycles, the removal efficiency of OTC was still higher than 94%, indicating the good cyclic stability of Fe(5%)-BN.

Keywords: Boron nitride; Ball milling; Adsorption; Oxytetracycline; Pharmaceutical wastewater

收稿日期:2022-11-28

基金项目:国家自然科学基金(22278426,21878133,21908082)

作者简介:王 勇(1998—),男,安徽六安人,硕士研究生,研究方向为制药废水处理。E-mail:2222015031@stmail.ujs.edu.cn

通讯作者:朱文帅(1979—),男,江苏灌云人,教授,博士生导师,研究方向为能源化工。E-mail:zhuws@ujs.edu.cn

0 引言

近年来,化工制药产业的不断发展为人们的生活提供了健康保障,但与此同时工业制药废水的排放污染也逐年加剧,制药废水的处理问题日益严峻^[1]。据统计,我国每年产生的各种制药废水多达 2.5 亿 t,其中抗生素因具有形态多样、生物降解性低、分子结构复杂以及化学性质稳定等特点使其在土壤和水体检验残留时常超标^[2-3]。因此,新型抗生素废水处理技术的开发是关乎生态环境安全和人类健康生活的关键问题,也是工业制药废水处理的热点问题^[4]。

到目前为止,已有多种工业制药废水净化处理方法被开发,如化学沉积法^[5]、吸附法^[6]、生物降解法^[7]、高级氧化法^[8]等。其中吸附法因具有操作简便、绿色环保、适应性广等优势被认为是净化抗生素废水最有效的方法之一^[9]。然而吸附性能的提升关键在于吸附剂的设计与选用,已有文献报道通过引入活性金属元素^[10-11]、硫酸改性^[12]、烷基功能化改性^[13]等方法设计新型吸附剂来提升吸附性能。例如,铁元素由于其较活泼的化学性质被许多学者应用于环境污水、工业废水的处理^[14]。Qiu^[15]等人合成具有高耐盐性能的 Mg/Fe 层状双金属氢氧化物对低浓度(20 mg/L)的诺氟沙星具有良好的吸附性能。Zhou^[16]等人发现 Fe-BTC 金属有机框架材料可以有效去除一元和二元污染物系统中的四环素和诺氟沙星。

在众多吸附剂材料中,氮化硼(BN)具有稳定性高、比表面积大、绿色无污染等特点被广泛应用于废水处理领域^[17]。本文以氮化硼为原材料,采用绿色、高产、工艺简单的机械球磨合成法,对 BN 进行剥离以及引入 Fe 活性金属位点,一步制备铁掺杂薄层 BN 纳米片材料(Fe-BN)。考察了其在水体中土霉素(OTC)的吸附动力学、等温线、热力学,并探讨了 pH 和 Na⁺、Ca²⁺对吸附性能的影响。本研究合成的成本低廉、性能良好的铁掺杂 BN 材料,对高效处理工业制药废水具有重要意义。

1 实验部分

1.1 实验药品

氮化硼(BN,纯度 99.9%)和盐酸土霉素(OTC,纯度 98%)购自 Sigma-Aldrich;九水合硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O,纯度 AR)、氯化钠(NaCl,纯度 AR)、氯化钙(CaCl₂,纯度 AR)等药品均购自

国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器设备

行星式球磨机(PM-100,德国 Retsch);恒温水浴振荡器(SHA-B,江苏金坛市中大仪器厂);紫外可见分光光度计(T6,北京普析通用仪器有限责任公司);扫描电子显微镜(JEOL-JSM-7800F,日本 JEOL 公司);透射电子显微镜(JEOL-TEM-2010F,日本 JEOL 公司);X 射线衍射仪(XRD-6100Lab,日本 Shimadzu 公司);红外光谱仪(Nicolet Nexus 470,美国 Thermo Electron Corporation);比表面和孔径分析仪(2020 HD88,美国 Micromeritics 仪器公司);X 射线光电子能谱(ESCALAB 250XI,美国赛默飞世尔科技)。

1.3 样品的制备

精准称量 0.16 g 商品 BN 和一定质量的 Fe(NO₃)₃·9H₂O 加入到球磨罐中,在转速为 600 rpm 的条件下反应 45 min。待球磨结束后,洗涤、烘干,得到铁掺杂少层类石墨烯型 BN,简称 Fe-BN。通过改变 Fe(NO₃)₃·9H₂O 的用量,寻找最佳掺比,得到系列 Fe(x%)-BN(x%为 Fe 的摩尔百分数,分别为 2.5%、5%、7.5%、10%、12.5%)吸附剂。

1.4 活性测试与分析

1.4.1 静态吸附实验

将 10 mL 一定浓度的 OTC 溶液与 10 mg Fe-BN 吸附剂混合于 50 mL 锥形瓶,稳定 pH 在 3~4 范围内。置于恒温水浴振荡器中,在不同温度下以 300 r/min 的速度振荡吸附,直到吸附平衡。取出上层清液经 0.22 μm 膜过滤后,采用紫外分光光度计测量溶液中 OTC 的吸光度,并按照 OTC 标准曲线(A=0.028 2C-0.002,R²=0.999 9)计算其浓度。

吸附量(q_e)和去除效率(R)计算如下:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)}{m} \times V \quad (1)$$

$$R = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_0 为 OTC 的初始浓度,mg/L; C_e 为吸附平衡时的 OTC 浓度,mg/L; V 为溶液体积,mL; m 为材料质量,mg。

1.4.2 吸附动力学

采用准一级和准二级动力学模型来描述固液吸附的动力学行为,探讨吸附过程的机理。其表达式如下:

准一级动力学模型:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3)$$

准二级动力学模型:

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

式中: q_t 和 q_e 分别表示在 t 时刻和平衡时吸附剂对 OTC 的吸附容量,mg/g; K_1 为准一级吸附速率常数, h^{-1} ; K_2 为准二级吸附速率常数,g/(mg·h)。

1.4.3 吸附等温线

采用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型在固液界面平衡状态下分析吸附分子的分布情况。其表达式如下:

Langmuir 模型:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

Freundlich 模型:

$$q_e = K_F C_0^{1/n} \quad (6)$$

式中: C_0 与 q_e 意义同前,mg/g; $1/n$ 是 Freundlich 吸附强度指标; K_L 为 Langmuir 模型的吸附常数,L/mg; K_F 为 Freundlich 模型的吸附常数, $mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$ 。

1.4.4 吸附热力学

吸附热力学是通过考察温度对吸附性能的影响,从能量角度对吸附过程进行分析。热力学方程如下:

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (7)$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (8)$$

式中: ΔG 为标准吉布斯自由能变,kJ/mol; ΔH 为标准焓变,kJ/mol; ΔS 为标准熵变,J/(mol·K); R 为摩尔气体常数,8.314 J/(mol·K); T 为温度,K; K_e 为吸附分配系数。

1.5 材料表征测试

通过扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、红外光谱仪 (FTIR)、 N_2 -吸附脱附曲线、X 射线光电子能谱 (XPS)对吸附剂进行表征分析。

2 结果与分析

2.1 XRD 和 FTIR 表征分析

通过 XRD 表征获得一系列 Fe-BN 的晶型参数。由图 1(a)可知,不同掺量的 Fe-BN 吸附剂在 26.6° 、 41.5° 和 75.9° 处的特征峰,对应 BN 材料的(002)、(100)和(110)晶面^[18-19],与商品 BN 特征峰相近,表明 Fe 的引入没有破坏商品 BN 的晶体结构。从图 1(b)的 FTIR 谱图中可以看出,相比于商品 BN,Fe-BN 的 B-N 特征吸收峰从 1380 cm^{-1} 移至 1387 cm^{-1} ,B-N-B 的特征吸收峰从 807 cm^{-1} 移至 815 cm^{-1} ,表明球磨后 Fe 元素与 BN 不仅仅是简单的物理混合,而是嵌入 BN 的分子骨架中,引起 BN 的特征峰发生偏移^[20]。

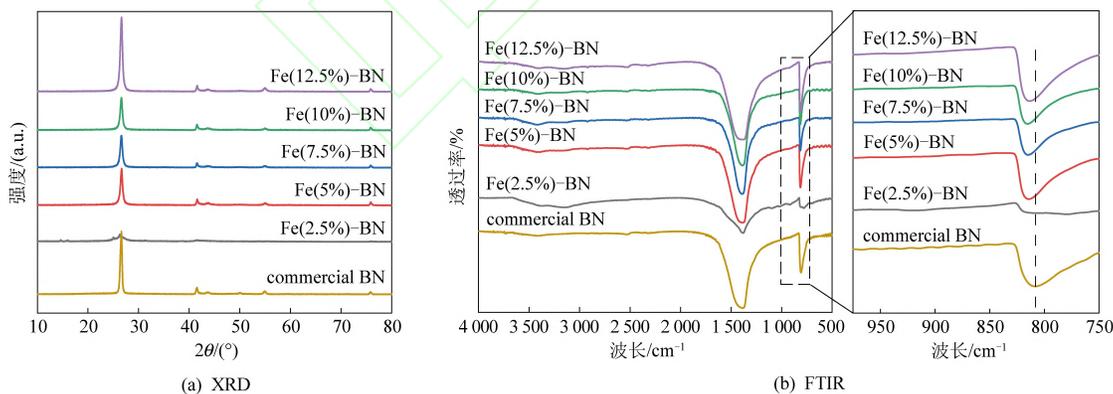


图 1 商品 BN 和 Fe-BN 的 XRD 和 FTIR 表征

Fig. 1 XRD patterns and FTIR spectra of commercial BN and Fe-BN

2.2 X-射线光电子能谱 (XPS) 表征分析

图 2(a)给出了 Fe(5%)-BN 的 XPS 全扫图谱,由图可见 Fe(5%)-BN 主要由 B、C、N、O 和 Fe 五种元素构成。图 2(b)为 Fe 2p 的高分辨谱图,位于 711.8 eV 和 725.6 eV 两个特征峰分别为 Fe 2p_{3/2}和 Fe 2p_{1/2}的核心能级^[21];图 2(c)为 O 1s 的高分辨谱图,通过 Avantage 软件分析得到 4 个

位于 530.3 、 531.5 、 532.5 、 533.3 eV 处的特征峰,分别归属于 O-Fe 键、化学吸附氧、O-B 键以及 O-N 键^[22-23];图 2(d~e)分别为 N 1s 和 B 1s 的高分辨谱图,位于 397.85 、 398.35 、 190.5 eV 处的特征峰分别归属于 N-B、Fe-N 和 B-N 键^[24]。结果与 XRD 和 FTIR 一致,说明 Fe 元素成功引入 BN 材料中,且以 Fe₂O₃的形式存在。

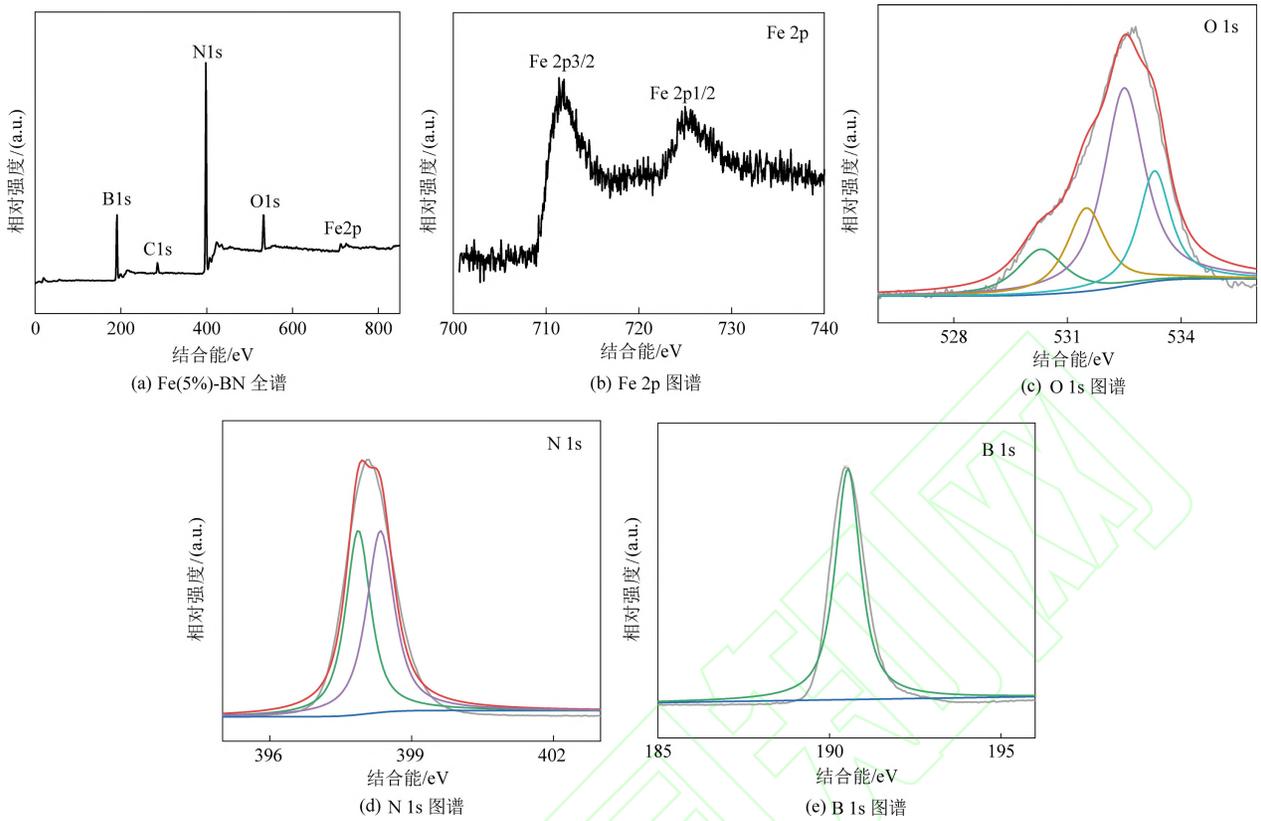


图 2 Fe(5%)-BN 的 XPS 表征图

Fig. 2 XPS survey spectra of Fe(5%)-BN

2.3 N₂-吸附脱附曲线表征分析

商品 BN 和 Fe(5%)-BN 的 N₂-吸附脱附曲线如图 3 所示,商品 BN 和 Fe(5%)-BN 均呈现 II 型等温线和 H3 型回滞环。Fe(5%)-BN 的 N₂ 的吸附脱附含量在相对低压力范围内有明显增加,且回滞环出现在相对高压范围,这分别说明了微孔和狭缝介孔结构的存在,孔隙主要由片层结构组合而形成^[25]。采用 Brunauer Emmett Teller (BET) 方法和 Barrett Joyner Halenda (BJH) 方程计算商品 BN 和 Fe(5%)-BN 的比表面积和孔体积,结果

如表 1 所示。Fe(5%)-BN 的比表面积和孔体积相较于商品 BN 分别提升了 304% 和 127%,有利于吸附性能的提高。

表 1 Fe(5%)-BN 和商品 BN 的比表面积和孔体积

Table 1 The surface area and pore volume of Fe(5%)-BN and commercial BN

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)
商品 BN	23	0.11
Fe(5%)-BN	93	0.25

2.4 形貌结构分析

图 4(a~b) 分别为商品 BN 和 Fe(5%)-BN 的扫描电子显微镜 (SEM) 图,经 Fe 掺杂后商品 BN 的光滑片层剥离为更小尺寸不规则的片层堆叠结构,其 EDS-mapping 能谱图如图 4(d~g) 所示,可见 Fe 元素成功掺杂于 BN 结构中且分布较均匀。图 4(c) 为 Fe(5%)-BN 的透射电子显微镜 (TEM) 图,进一步证明吸附剂整体呈现片层结构,并且存有明显的黑色 Fe₂O₃ 纳米粒子。

3 吸附性能考察

3.1 不同 Fe 含量掺杂对 OTC 的吸附性能研究

图 5 给出了商品 BN 以及不同 Fe 含量掺杂的

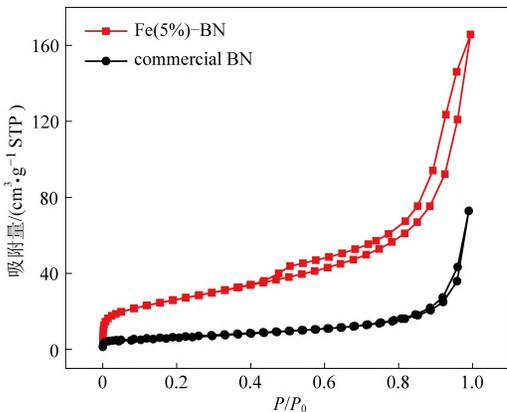


图 3 N₂ 吸附-脱附表征图

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms

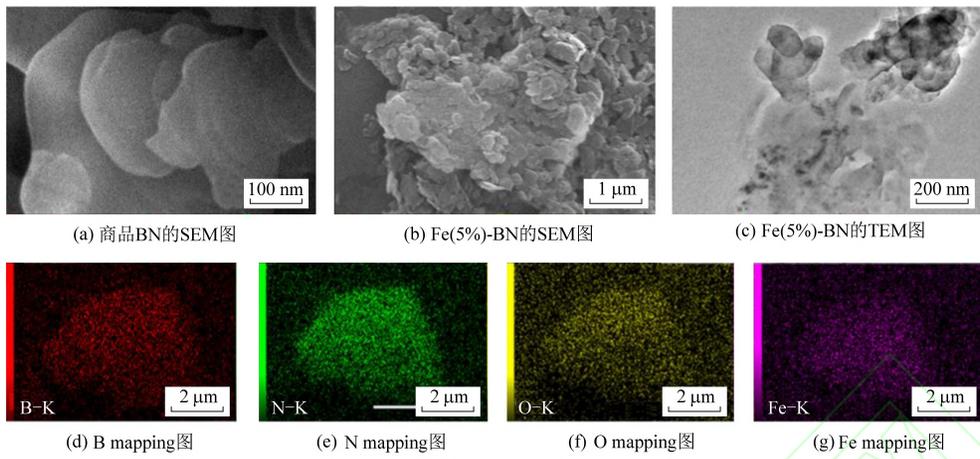


图 4 商品 BN 及 Fe(5%)-BN 电镜图

Fig. 4 Electron microscopic diagram of commodity BN and Fe(5%)-BN

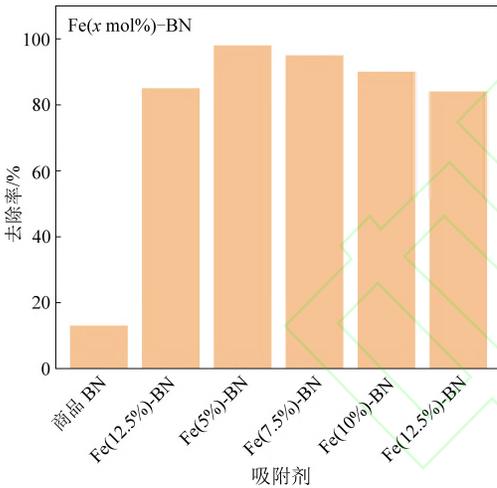
吸附剂 Fe(x%)-BN (x = 2.5、5、7.5、10、12.5) 对 OTC 的吸附性能考察。与商品 BN 相比, Fe-BN 对 OTC 的去除率有大幅提升, 当掺杂含量为 5% 时去除率高达 98%。后续实验以 Fe(5%)-BN 为吸附剂进行吸附性能的考察。

3.2 吸附动力学研究

图 6 给出了 Fe(5%)-BN 吸附剂对 OTC 吸附过程的动力学结果。从图 6(a) 中可以看出, 在吸附进行 36 h 后达到吸附平衡, 此时的吸附容量为 92.54 mg/g, 约为商品 BN (12.03 mg/g) 的 7.7 倍, 可见比表面积的增加和 Fe 的掺杂显著提升 BN 吸附性能。采用准一级和准二级动力学模型对 OTC 的动力学数据进行拟合, 其结果如图 6(b~c) 和表 2 所示, 准二级动力学模型的拟合相关系数 ($R^2 = 0.9975$) 大于准一级动力学 ($R^2 = 0.7913$), 且经过准二级动力学模型计算得到的 $q_{e,cal}$ (94.16 mg/g) 与实验结果相近。表明 Fe(5%)-BN 吸附 OTC 更符合准二级动力学模型, 主要以化学吸附为主^[26]。

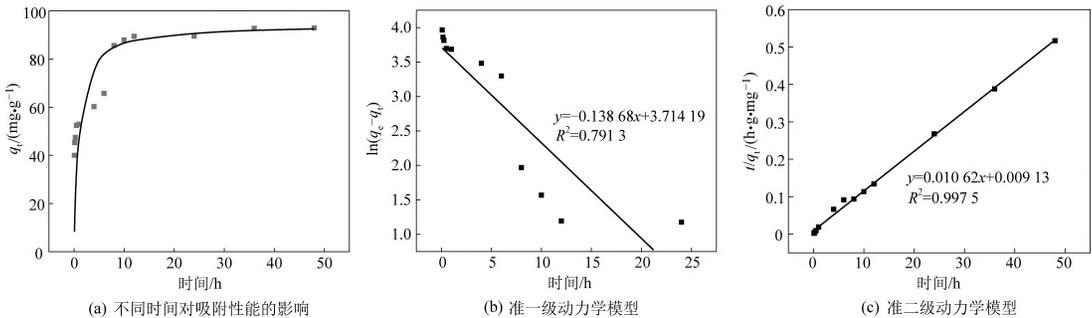
3.3 吸附等温线研究

分别在 0.2、0.6、1.0 g/L 的 Fe(5%)-BN 用量下, 考察不同初始浓度 (100、150、200、250、300 mg/L) 条件下 Fe(5%)-BN 对 OTC 的吸附容量, 结果如图 7 所示。随着吸附剂用量的降低, 吸附容量逐渐增加; 当 OTC 的初始浓度由 100 mg/L 逐渐增加到 300 mg/L, 吸附容量不断提升, 直到最高 467.59 mg/g。与之前报道的吸附剂 (表 3) 相比, Fe(5%)-BN 表现出优异的吸附性能。



实验条件: m(吸附剂) = 10 mg, V(OTC) = 10 mL, T = 298 K, C₀ = 100 mg/L

图 5 商品 BN 和 Fe-BN 对 OTC 的吸附性能
Fig. 5 Adsorption properties of commercial BN and Fe-BN for OTC



实验条件: 吸附剂用量 = 1.0 g/L, T = 298 K, C₀ = 100 mg/L

图 6 吸附动力学

Fig. 6 Adsorption kinetics

表 2 动力学模型参数
Table 2 Kinetic parameters

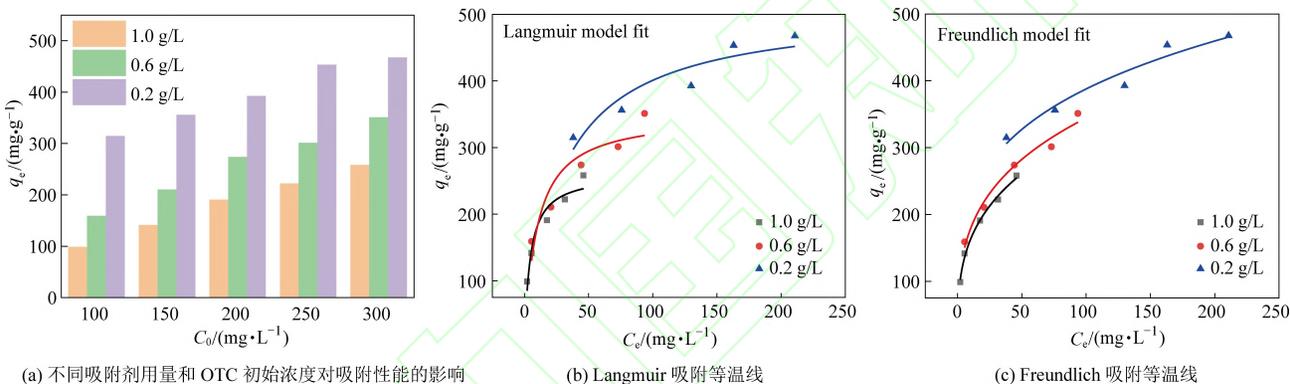
$q_{e,exp}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	准一级动力学			准一级动力学				
	K_1/h^{-1}	$q_{e,cal}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	P	$K_2/$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	$q_{e,cal}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$t_{1/2}/h^{-1}$	$h/$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	P
92.54	0.139	41.03	<0.001	0.012	94.16	0.86	109.53	<0.001

表 3 不同吸附剂对 OTC 的吸附容量

Table 3 Adsorption capacities of different adsorbents for OTC

序号	吸附剂	初始浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	吸附容量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	参考文献
1	ZVI@ biochar	500	52.70	[27]
2	B6@ BC	500	85.64	[28]
3	Co-ZIF-67	10	122.90	[29]
4	Al-MOF/GO	60	224.60	[30]
5	MAC	300	338.00	[31]
6	Fe-BN	300	467.59	本研究

在吸附过程中,高浓度的 OTC 提供了更强的传质动力用以克服固液之间的传质阻力^[32]。采用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型对 3 种剂量下所得的吸附平衡数据进行拟合分析,拟合参数见表 4。结果表明,Fe(5%) -BN 吸附 OTC 更符合 Freundlich 等温线模型,且 1/n 值小于 1,说明 Fe(5%) -BN 对 OTC 具有良好的吸附亲和力,且具有高度的非均质表面多层吸附特性^[32]。



实验条件:吸附剂用量 = 0.2、0.6、1.0 g/L, T = 298 K, C₀ = 100~300 mg/L

图 7 吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherms

表 4 吸附等温线参数

Table 4 Adsorption isotherm parameters

吸附剂用量/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Freundlich					Langmuir				
	K_F	1/n	R^2	APE/%	P	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	APE/%	P
1.0	81.99	0.295 9	0.994 4	2.34	<0.001	260.81	0.23	0.938 7	12.62	<0.001
0.6	92.08	0.286 5	0.977 8	3.66	<0.001	350.08	0.11	0.862 6	17.88	<0.001
0.2	125.56	0.244 9	0.950 7	2.76	<0.001	510.45	0.04	0.877 3	4.54	<0.001

3.4 吸附热力学研究

图 8 考察的是不同温度下 Fe(5%) -BN 对 OTC 的去除效果。可以明显看出,吸附温度越高对 OTC 的去除率越大,说明高温有利于吸附反应的进行。表 5 给出了 Fe(5%) -BN 对 OTC 的吸附热力学参数,其中 $\Delta G < 0$, $\Delta H > 0$, 且 $\Delta S > 0$, 说明 Fe(5%) -BN 对 OTC 的吸附过程是自发性的吸热过程,且 OTC 不是有位点的有序吸附,而是无序随机的在 Fe(5%) -BN 表面进行吸附^[33]。

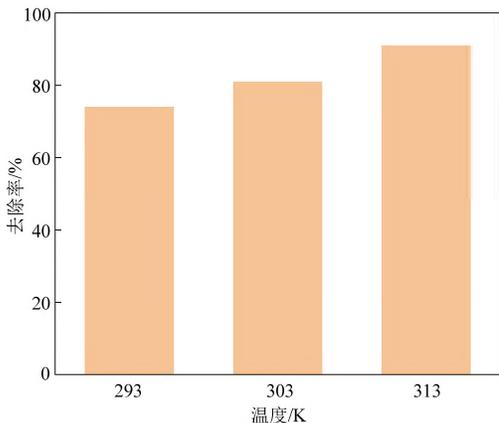
表 5 热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters

$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			ΔS	ΔH	R^2
313 K	303 K	293 K	($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	
-6.10	-3.71	-2.56	175.82	49.15	0.953 1

3.5 pH 和离子强度对吸附性能的影响

分别在不同 pH 以及添加不同浓度的 Na⁺、Ca²⁺溶液中进行吸附考察,结果如图 9 所示。由图 9 可以看出,酸性条件下更有利于吸附反应的进

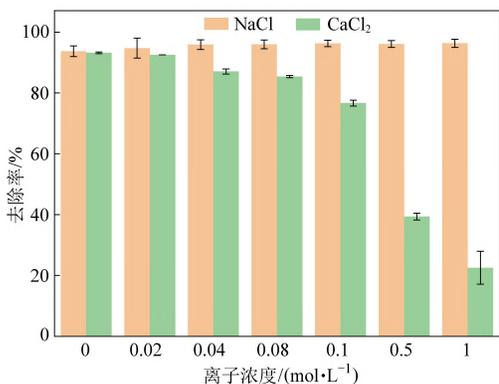
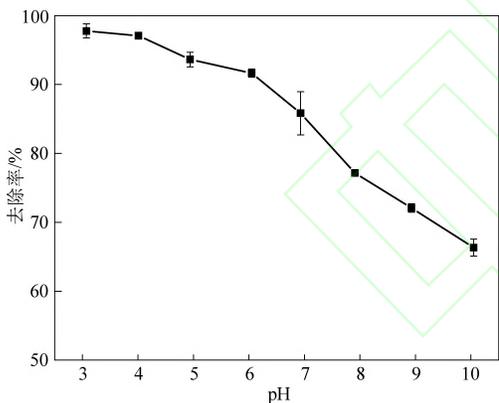


实验条件:吸附剂用量=1.0 g/L, $C_0 = 150$ mg/L

图 8 温度对吸附的影响

Fig. 8 Effects of temperature on adsorption

行。原因在于 OTC 是两性物质,在不同 pH 环境中所带的电荷不同。pH<3.3 时,OTC 分子完全质子化,带正电荷;3.3<pH<7.7 时,OTC 第一次脱质子,使其呈现两性离子形式;7.7<pH<9.7 时,OTC 第二次脱质子,OTC 带一个负电荷;pH>9.7 时,发生第三次脱质子导致 OTC 带两个负电荷^[34]。由于脱质子作用,随着溶液 pH 的升高,OTC 带更多



实验条件:吸附剂用量=1.0 g/L, T=298 K, $C_0 = 100$ mg/L

图 9 pH 和离子强度对吸附的影响

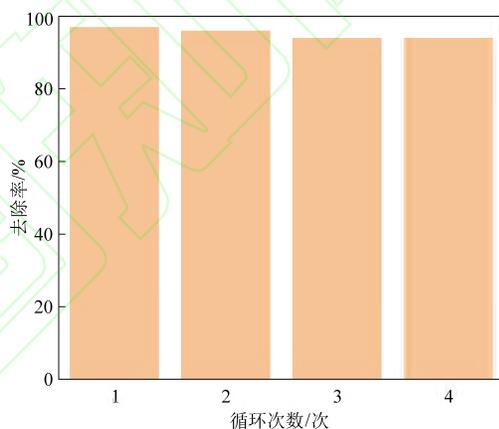
Fig. 9 Effects of pH and ionic strength on adsorption

的负电荷,增强了 OTC 与 Fe(5%)-BN 之间的静电斥力,致使去除效率逐渐降低^[35]。因此,Fe(5%)-BN 吸附 OTC 过程受到静电作用的影响。

随着 Ca^{2+} 浓度的增加,OTC 的去除率呈下降趋势,这可能是由于 Ca^{2+} 与 OTC 分子竞争 Fe(5%)-BN 表面的吸附位点,从而降低了吸附性能^[36]。随着 Na^+ 浓度的增加,Fe(5%)-BN 对 OTC 的去除率仍然保持 94% 以上,说明共存 Na^+ 对吸附没有明显影响。

3.6 Fe-BN 的循环稳定性研究

使用无水乙醇洗脱除去吸附后吸附剂中的 OTC,直至洗脱液中检测不出 OTC。并烘干再生后用于循环稳定性研究。图 10 展示了在 4 次吸附循环后,吸附剂对 OTC 的去除百分率在 94% 以上,具有良好的循环稳定性。



实验条件:吸附剂用量=1.0 g/L, T=298 K, $C_0 = 20$ mg/L

图 10 吸附循环性能

Fig. 10 Adsorption cycle performance

3.7 吸附机理分析

图 11 是 OTC 以及吸附 OTC 前后 Fe(5%)-BN 的 FTIR 图谱,可以观察到吸附前纳米材料位于 1386.14 cm^{-1} 的 B-N 峰和 814.32 cm^{-1} 的 B-N-B 特征峰偏移至 1336.35 cm^{-1} 和 784.72 cm^{-1} ,并且在 1625 cm^{-1} 处出现一个新峰。说明 OTC 与 Fe(5%)-BN 之间不仅仅是简单的物理吸附,而是在 OTC 的芳环与 Fe(5%)-BN 的六元环之间产生 $\pi-\pi$ 相互作用和强的阳离子桥作用,从而引起特征峰位点的偏移^[37]。Chang^[38] 等人指出金属 Ni 可以作为环丙沙星与藻酸盐颗粒之间的桥梁,促进吸附过程中电荷转移。本研究将 Fe 元素引入氮化硼,通过 Fe 元素促进 OTC 与 BN 上的吸附位点结合,引入的 Fe 在吸附过程起阳离子桥作用。在本课题组前期研究工作中发现 BN 与有机污染物分子结构中的芳环之间存在强的 $\pi-\pi$ 相互作用

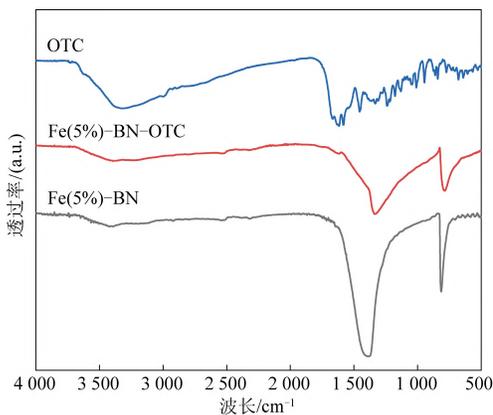


图 11 吸附前后的 FTIR 谱图

Fig. 11 FTIR spectra before and after adsorption

用,并从 pH 对吸附性能的影响推断出吸附过程也存在静电相互作用^[39-40]。因此,阳离子桥作用、 π - π 作用和静电相互作用可能是 OTC 分子在 Fe-BN 上吸附的主要作用力。

4 结 论

本文采用绿色、快速、简单的球磨法一步制备了高比表面积 Fe 掺杂薄层 BN 吸附剂 Fe-BN,并考察了其对于 OTC 的吸附性能研究,主要结论如下:

(1) 球磨后的 Fe-BN 具有更大的孔体积和比表面积,提高对 OTC 的吸附性能,吸附量提升约 7.7 倍。

(2) Fe-BN 吸附 OTC 符合准二级动力学模型和 Freundlich 等温线模型。吸附反应自发且吸热,吸附过程推测为非均质表面的多层吸附。此外,酸性条件有利于吸附,共存 Na^+ 对吸附没有明显影响。

(3) 吸附机理推测为阳离子桥作用、 π - π 作用和静电相互作用。

(4) Fe(5%)-BN 经 4 次吸附-解吸循环后 OTC 的去除率仍高于 94%,具有良好的循环稳定性。由此可知,球磨法制备铁掺杂薄层类石墨烯型 BN 具有简便、绿色环保、吸附剂稳定性好、吸附容量高等优势,在实际工业制药废水处理中具有很大的应用潜力。

参考文献 (References):

[1] Xiang Y, Xu Z, Wei Y, et al. Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal; Mechanisms and influencing factors [J]. Journal Environment Management, 2019, 237: 128-138.

[2] Shi X, Leong K Y, Ng H Y. Anaerobic treatment of pharmaceutical wastewater: A critical review[J]. Bioresource Technology, 2017, 245: 1238-1244.

[3] 李贞金. 水产养殖环境中典型抗生素的分配和降解行为研究[J]. 能源环境保护, 2022, 36(4): 54-64.

LI Zhenjin. Study on distribution and degradation of typical antibiotics in aquaculture [J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(4): 54-64.

[4] 张昱, 唐妹, 田哲, 等. 制药废水中抗生素的去除技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2018, 12(1): 1-14.

ZHANG Yu, TANG Mei, TIAN Zhe, et al. Research progress of removal technology of antibiotics from antibiotic production wastewater[J]. Environmental Engineering, 2018,12(1): 1-14.

[5] Ahmazdadeh S, Dolatabadi M. Electrochemical treatment of pharmaceutical wastewater through electrosynthesis of iron hydroxides for practical removal of metronidazole [J]. Chemosphere, 2018, 212: 533-539.

[6] Yukhajon P, Somboon T, Sansuk S. Enhanced adsorption and colorimetric detection of tetracycline antibiotics by using functional phosphate/carbonate composite with nanoporous network coverage[J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, 126: 365-377.

[7] Li S, Peng L, Yang C, et al. Cometabolic biodegradation of antibiotics by ammonia oxidizing microorganisms during wastewater treatment processes [J]. Journal Environment Management, 2022, 305: 114336.

[8] Yu F, Li Y, Han S, et al. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials [J]. Chemosphere, 2016, 153: 365-385.

[9] 张甜, 姜博, 邢奕, 等. 吸附法去除水中抗生素研究进展[J]. 环境工程学报, 2021, 39(3): 29-39.

ZHANG Tian, JIANG Bo, XING Yi, et al. Review on development of adsorption methods to remove antibiotics for water[J]. Environmental Engineering, 2021,38(3):29-39.

[10] Wang B, Bai W, Wang G, et al. CoO modified porous boron nitride fibers for the adsorption and removal of chlortetracycline from aqueous solution[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 632: 127749.

[11] Gan Y, Zhang M, Xiong J, et al. Impact of Cu particles on adsorption and photocatalytic capability of mesoporous Cu@TiO₂ hybrid towards ciprofloxacin antibiotic removal [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 96: 229-242.

[12] Yu X, Yang H, Liu J, et al. Study on adsorption of terramycin hydrochloridum from aquaculture wastewater using modified activated carbon fiber [J]. Desalination and Water Treatment, 2019, 146: 351-361.

[13] Dong S, Zheng Q, Huang G, et al. The coordination polymer [Cu(bipy)(SO₄)_n] and its functionalization for selective removal of two types of organic pollutants[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(34): 15416-15424.

[14] Suda A, Makino T. Functional effects of manganese and iron oxides on the dynamics of trace elements in soils with a special focus on arsenic and cadmium: A review [J]. Geoderma, 2016, 270: 68-75.

[15] Qiu Z, Lin Q, Lin J, et al. Regenerable Mg/Fe bimetallic hy-

- dioxide for remarkable removal of low - concentration norfloxacin from aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 644: 128825.
- [16] Zhou Y, Fang F, Lv Q, et al. Simultaneous removal of tetracycline and norfloxacin from water by iron - trimesic metal - organic frameworks [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107403.
- [17] Chao Y, Zhang J, Li H, et al. Synthesis of boron nitride nanosheets with N-defects for efficient tetracycline antibiotics adsorptive removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124138.
- [18] Luo J, Xiong J, Chao Y, et al. Activated boron nitride ultrathin nanosheets for enhanced adsorption desulfurization performance[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 93: 245-252.
- [19] Xiong J, Zhu W, Li H, et al. Carbon-doped porous boron nitride: metal-free adsorbents for sulfur removal from fuels[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(24): 12738-12747.
- [20] Wu H F, Chao Y H, Xia G H, et al. Enhanced adsorption performance for antibiotics by alcohol-solvent mediated boron nitride nanosheets[J]. *Rare Metals*, 2021, 41(1): 342-352.
- [21] Li Z, Montero Lira S I, Zhang L, et al. Bio-inspired engineering of boron nitride with iron-derived nanocatalyst toward enhanced fire retardancy of epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 157: 119-130.
- [22] Xiong J, Yang L, Chao Y, et al. Boron nitride mesoporous nanowires with doped oxygen atoms for the remarkable adsorption desulfurization performance from fuels [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(8): 4457-4464.
- [23] Luo J, Chao Y, Tang Z, et al. Design of lewis acid centers in bundlelike boron nitride for boosting adsorptive desulfurization performance [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(29): 13303-13312.
- [24] Yao Y, Chen H, Qin J, et al. Iron encapsulated in boron and nitrogen codoped carbon nanotubes as synergistic catalysts for Fenton-like reaction[J]. *Water Research*, 2016, 101: 281-291.
- [25] 王丰, 孔巧平, 周红桃, 等. 炭质吸附剂孔径分布与焦化废水有机组分分离的相关性[J]. *化工进展*, 2018, 37(8): 3252-3259.
- WANG Feng, KONG Qiaoping, ZHOU Hongtao, et al. Correlation between pore-size distribution of carbonaceous sorbent and the separation of organic components in coking wastewater [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(8): 3252-3259.
- [26] Xiong W, Zeng Z, Zeng G, et al. Metal-organic frameworks derived magnetic carbon- α Fe/Fe₃C composites as a highly effective adsorbent for tetracycline removal from aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 91-99.
- [27] Hao D, Chen Y, Zhang Y, et al. Nanocomposites of zero-valent iron@ biochar derived from agricultural wastes for adsorptive removal of tetracyclines [J]. *Chemosphere*, 2021, 284: 131342.
- [28] Xin Y, Zhang P, Shen J, et al. Development of vitamin B6-mediated biochar with nano zero-valent iron coating for oxytetracycline removal through adsorption and degradation under harsh acidic conditions[J]. *Water*, 2022, 14(17): 2734-2746.
- [29] Nguyen D T C, Vo D-V N, Nguyen C N Q, et al. Box-Behnken design, kinetic, and isotherm models for oxytetracycline adsorption onto Co-based ZIF-67[J]. *Applied Nanoscience*, 2021, 11(8): 2347-2359.
- [30] Yu L L, Luo Z F, Zhang Y Y, et al. Contrastive removal of oxytetracycline and chlortetracycline from aqueous solution on Al - MOF/GO granules [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(4): 3685-3696.
- [31] 韩润平, 闻康, 李一, 等. 磁性活性炭对废水中盐酸土霉素的吸附[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(9): 2443-2449.
- HAN Runping, WEN Kang, LI Yi, et al. Adsorption of oxytetracycline hydrochloride in wastewater by magnetic activated carbon in batch mode[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 14(9): 2443-2449.
- [32] Cao J, Yang Z H, Xiong W P, et al. One-step synthesis of Co-doped UiO-66 nanoparticle with enhanced removal efficiency of tetracycline: Simultaneous adsorption and photocatalysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 126-137.
- [33] 刘梅. 碱(土)金属掺杂氮化硼纳米片的制备及其吸附分离水中抗生素研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2021: 17-36.
- [34] Wu J, Wang Y, Wu Z, et al. Adsorption properties and mechanism of sepiolite modified by anionic and cationic surfactants on oxytetracycline from aqueous solutions [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 708: 134409.
- [35] Xu Q, Zhou Q, Pan M, et al. Interaction between chlortetracycline and calcium-rich biochar: Enhanced removal by adsorption coupled with flocculation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122705.
- [36] Huang D, Wang X, Zhang C, et al. Sorptive removal of ionizable antibiotic sulfamethazine from aqueous solution by graphene oxide-coated biochar nanocomposites: Influencing factors and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2017, 186: 414-421.
- [37] Zhang X, Lin X, Ding H, et al. Novel alginate particles decorated with nickel for enhancing ciprofloxacin removal; Characterization and mechanism analysis[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 169: 392-401.
- [38] Chang H, Chao Y, Pang J, et al. Advanced overlap adsorption model of Few - Layer boron nitride for aromatic organic pollutants[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(11): 4045-4051.
- [39] Pang J, Chao Y, Chang H, et al. Silver nanoparticle-decorated boron nitride with tunable electronic properties for enhancement of adsorption performance [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(4): 4948-4957.
- [40] Ihsanullah I. Boron nitride-based materials for water purification: Progress and outlook [J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 127970.