

文章编号:1671-6833(2023)04-0094-07

氮掺杂活性炭对环丙沙星的吸附性能与机理

牛新勇¹, 常春¹, 韩秀丽¹, 宋建德²

(1. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001; 2. 河南省生物基化学品绿色制造重点实验室, 河南 濮阳 457000)

摘要: 针对环丙沙星(CIP)在生产与使用过程中产生大量含有环丙沙星废水的问题,以柚子皮为原料,经水热碳化氮掺杂和氢氧化钾活化制备了氮掺杂活性炭(NAC),用以处理含有环丙沙星的废水。采用响应面法中的 Box-Behnken 中心组合设计模型对 NAC 吸附 CIP 的吸附条件进行优化。研究表明:Langmuir 以及 Koble-Corrigan 等温模型能很好地描述 NAC 的吸附平衡数据,NAC 对 CIP 的吸附过程符合准二级动力学方程。此外,CIP 在 NAC 上的吸附主要受氢键、 π - π 相互作用、疏水效应、静电作用和路易斯酸碱效应的影响。在 298 K 时,NAC 对 CIP 的最大单层吸附量为 752.05 mg/g,表明 NAC 是一种具有广泛应用前景的处理 CIP 废水的吸附剂。

关键词: 氮掺杂活性炭; 吸附; 响应面分析法; 环丙沙星; 柚子皮

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2023.01.007

环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)作为一种广谱抗生素,是首选的氟喹诺酮类药物之一,也是世界上使用最广泛的化疗抗生素^[1]。然而,其并不能完全地被人或者动物吸收,这也导致大量的 CIP 通过生物排泄的方式进入污水系统中。CIP 能在生物体内积累,并对生物健康造成严重威胁。

目前,生物修复、高级氧化法、臭氧氧化法和吸附法等多种方法被用于处理 CIP 废水。吸附法具备成本低、操作简单、去除率高和灵活性高等优点,在处理抗生素废水方面有比较大的应用潜力^[2]。活性炭相较于树脂、金属有机框架、黏土等其他吸附剂,吸附量大和无毒无害是其一直以来具备的优势。Huang 等^[3]以木质素为原料、 H_3PO_4 为活化剂制备木质素活性炭处理环丙沙星废水,对环丙沙星的最大吸附量可以达到 312.5 mg/g。对活性炭进行氮掺杂,使其具有独特的电子特性和更加丰富的表面官能团,从而进一步提高活性炭的吸附性能的方法是近年来的研究热点之一^[4]。Ahmed 等^[5]以 β 沸石为模板分别制备活性炭(BTC)和氮掺杂型活性炭(nBTC)来处理抗生素废水。相较于 BTC, nBTC 在吸附过程中由于氮元素的存在,表现出比 BTC 更强的吸附能力。

然而传统的方法并不能制备高性能的氮掺杂活性炭。水热碳化氮掺杂能使生物质与氮掺杂剂接触更加充分、反应更加完全,是一种更加有效的氮掺杂方法。本文以农业废弃物柚子皮为原材料,采取水热炭化氮掺杂和氢氧化钾活化法制备高性能氮掺杂活性炭,并研究其对环丙沙星的吸附性能。

1 实验

1.1 试剂与仪器

柚子皮取自郑州农贸市场,CIP 购于河南海正生物科技有限公司,尿素、氢氧化钾、盐酸均为分析纯(天津市科密欧化学试剂有限公司)。

AL204 型电子分析天平;PHS-3C 型精密酸度仪;ZWY-240 型恒温振荡箱;TU-18 型紫外可见分光光度计;JW-BK132F 比表面积及孔径分析仪;PerkinElmer Spectrum Two 傅里叶变换近红外光谱仪;FEI Quanta 200 扫描电子显微镜;ESCALAB-250Xi X 射线光电子能谱仪。

1.2 氮掺杂活性炭的制备

称取 15 g 粉碎干燥后的柚子皮,10 g 的尿素于 200 mL 的不锈钢高压釜中,并加入 150 mL 去离子

收稿日期:2022-06-06;修订日期:2022-07-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22178328)

通信作者:韩秀丽(1966—),女,河南内黄人,郑州大学教授,博士,主要从事可再生能源和环境污染治理方面的研究,
E-mail:xlhan@zzu.edu.cn。

引用本文:牛新勇,常春,韩秀丽,等.氮掺杂活性炭对环丙沙星的吸附性能与机理[J].郑州大学学报(工学版),2023,44(4):94-100,106. (NIU X Y, CHANG C, HAN X L, et al. Adsorption performance of nitrogen-doped activated carbon for ciprofloxacin[J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science), 2023, 44(4): 94-100, 106.)

水。对不锈钢高压釜充氮气至 1.0 MPa,然后以 150 r/min 的转速持续搅拌,以 10 ℃/min 的升温速度加热到 220 ℃,并维持 120 min 进行水热碳化。反应结束后过滤,得到的产物称为水热碳。

将氢氧化钾与水热碳以质量比 2.3:1 的比例充分研磨混合。将混合物放入管式炉中,在 N₂ 保护下,以 10 ℃/min 的加热速率加热至 833 ℃,保持 2.4 h。得到的煅烧产物用去离子水反复洗涤至中性,然后在 80 ℃烘箱中干燥 12 h,过 0.178 mm 筛,该产物即为氮掺杂活性炭(NAC),利用比表面积及孔径分析仪对 NAC 进行表征,测得其比表面积为 2 481.81 cm²/g,平均孔径为 2.05 nm。

1.3 实验方法

将一定量的 NAC 和 50 mL 一定质量浓度的 CIP 溶液放入一系列 100 mL 锥形瓶中,在恒温振荡箱中以 150 r/min 的速率振荡吸附一定时间。吸附结束后离心分离得到上层清液。使用紫外可见分光光度计在最大吸收波长 276 nm 下测量其吸光度,计算剩余的 CIP 质量浓度。NAC 对 CIP 的吸附量 q_t (mg/g) 和去除率 r 通过式(1)、(2)计算得到:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}; \tag{1}$$

$$r = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\%。 \tag{2}$$

式中: C_0 为 CIP 的初始质量浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻 CIP 的质量浓度,mg/L; V 为 CIP 溶液的体积,L; m 为 NAC 的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 吸附条件的优化

2.1.1 吸附剂用量对吸附过程的影响

选择 CIP 初始质量浓度 200 mg/L,吸附平衡时间 6 h,探究吸附剂用量对 CIP 的吸附量与去除率的影响,如图 1 所示。从图 1 中可以看出,随着吸附剂用量的升高,吸附剂 NAC 之间的竞争吸附导致 CIP 的单位质量吸附量逐渐降低,但去除率逐渐升高。当吸附剂用量为 0.2 g/L 时,CIP 的吸附量与去除率分别为 735.7 mg/g 和 73.57%。综合考虑,后续实验采取 0.2 g/L 的 NAC 用量。

2.1.2 BBD 模型的建立

运用 Box-Behnken 中心组合设计(BBD)模型,选择吸附时间(X_1)、pH(X_2)和 CIP 初始质量浓度 C_0 (X_3)为 3 个变量,NAC 对 CIP 的吸附量(q_t)为响应值,建立了 3 因素 3 水平的实验模型,响应面的实

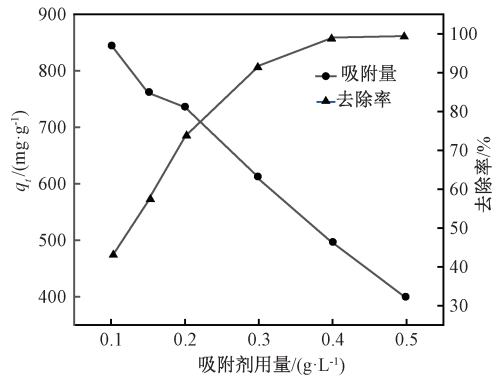


图 1 NAC 的用量对 CIP 吸附效果的影响
Figure 1 Effect of NAC dosage on the adsorption of CIP onto NAC

验设计以及响应值如表 1 所示。

表 1 实验设计与响应值

Table 1 Experimental design and response values

序号	X_1	X_2	X_3	$q_t/(mg \cdot g^{-1})$	
	吸附时间/min	pH	$C_0/(mg \cdot L^{-1})$	实际	预测
1	60	3	150	451.17	468.78
2	300	3	150	612.60	589.45
3	60	9	150	496.01	519.01
4	300	9	150	643.99	626.22
5	60	6	100	463.88	445.30
6	300	6	100	493.88	515.96
7	60	6	200	629.42	607.17
8	300	6	200	746.01	764.39
9	180	3	100	464.29	465.05
10	180	9	100	485.81	481.19
11	180	3	200	638.39	642.84
12	180	9	200	714.62	713.69
13	180	6	150	684.35	683.22
14	180	6	150	666.44	683.22
15	180	6	150	670.90	683.22
16	180	6	150	705.97	683.22
17	180	6	150	688.84	683.22

2.1.3 回归模型与响应面分析

使用 Design-Expert 8 软件对实验数据进行回归拟合分析,得到二次多项式模型方程为

$$q_t = 704.10 - 80.95X_1 + 16.52X_2 + 30.27X_3 - 1.90X_1X_2 - 16.15X_1X_3 - 4.66X_2X_3 - 161.10X_1^2 - 17.34X_2^2 - 33.74X_3^2。 \tag{3}$$

用于评估实验适用性的方差分析如表 2 所示。从表 2 可以看出,模型的 P 值 < 0.000 1, F 值为 29.15(大于 5),表明模型的拟合结果显著。失拟项的 P 值为 0.087 2(大于 0.05),说明失拟项不显著,此模型拟合比较可靠。

2.1.4 三维响应面分析

以 CIP 的吸附量为响应值,不同变量间相互作

用的三维响应面图如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着 pH 的升高,CIP 吸附量(q_t)先迅速增加,然后降低;随着吸附时间的增加, q_t 值先增加然后趋于稳定; q_t 值随 CIP 的初始质量浓度的升高而不断增加。通过对方程(3)求偏导数,令偏导数等于 0 得到 NAC 吸附 CIP 的最佳吸附条件:吸附时间

254.9 min、pH6.7、CIP 初始质量浓度 200 mg/L,预测吸附量 757.03 mg/g。在最佳条件下进行了 5 组平行实验,CIP 的吸附量分别为 749.08、752.38、755.67、750.25、760.98 mg/g,与预测值接近,表明该模型可用于优化 NAC 对 CIP 的吸附条件。

表 2 CIP 吸附模型的方差分析
Table 2 ANOVA of empirical models for CIP adsorption

方差来源	平方和	自由度	均方差	F 值	P 值	状态
模型	164 200.00	9	18 246.40	29.15	<0.000 1	显著
X_1	25 996.56	1	25 996.56	41.53	0.000 4	
X_2	3 783.63	1	3 783.63	6.04	0.043 6	
X_3	84 177.15	1	84 177.15	134.47	<0.000 1	
X_1X_2	45.23	1	45.23	0.072	0.795 8	
X_1X_3	1 872.73	1	1 872.73	2.99	0.127 3	
X_2X_3	748.30	1	748.30	1.20	0.310 4	
残差	4 381.85	7	625.98	—	—	
失拟项	453.62	3	1 132.48	4.60	0.087 2	不显著

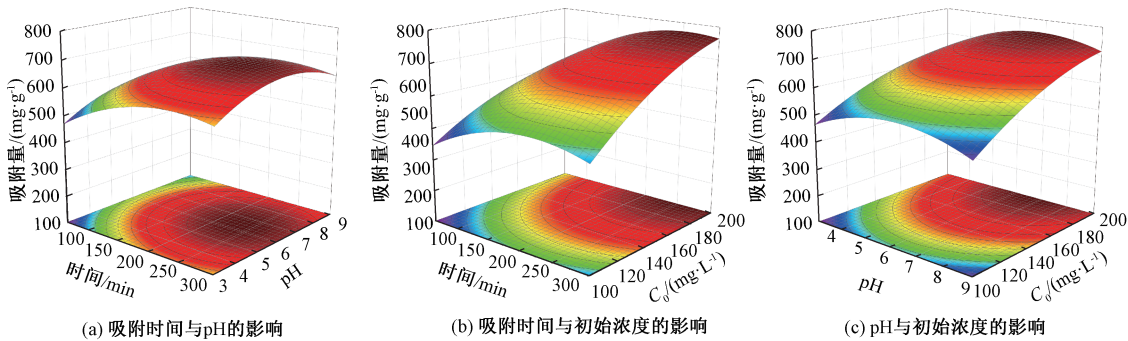


图 2 CIP 吸附的三维响应面图
Figure 2 Three-dimensional response surface plots of CIP adsorption

2.2 吸附等温线

为了研究 NAC 与 CIP 之间的吸附行为,采用 Langmuir、Freundlich 和 Koble-Corrigan 等温模型对实验数据进行拟合。实验数据与模型计算数据之间的差异用 χ^2 检测:

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,exp}} \tag{4}$$

式中: $q_{e,exp}$ 为实际吸附量,mg/g; $q_{e,cal}$ 为预测吸附量,mg/g。

选择吸附剂用量 0.2 g/L、吸附时间 254.9 min,观察不同温度下 CIP 初始质量浓度对吸附的影响。对实验平衡数据拟合结果见图 3 及表 3。

Koble-Corrigan 模型在 3 个温度下的 R^2 均大于 0.99 且 χ^2 均小于 0.2, A_k 、 B_k 、 M 随着温度的升高均有规律地变化,说明 Koble-Corrigan 模型可以很好地描述 NAC 对 CIP 的吸附过程。参数 M 的值在 1 附近,表明吸附过程符合单分子层吸附的 Langmuir 模

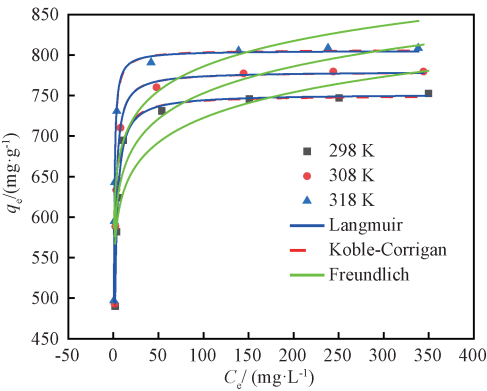


图 3 等温模型对实验数据的非线性拟合
Figure 3 Non-linear fitting of experimental data with isotherms models

型^[6]。在温度为 298 K 时,NAC 的最大单分子层吸附量为 752.05 mg/g。

在 Freundlich 模型中,不同温度下均有 $0<1/n<1$,说明 NAC 对 CIP 的吸附非常容易进行,然而其相关系数 R^2 均小于 0.9, χ^2 较大,说明这个模型不能

很好地描述 NAC 对 CIP 的吸附过程。

表 3 NAC 吸附 CIP 的吸附等温线参数
Table 3 Parameters of adsorption isotherm for CIP onto NAC

模型	参数	参数取值		
		298 K	308 K	318 K
Langmuir $\left(q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}\right)$	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	752.05	779.64	805.34
	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.948	1.299	2.765
	R^2	0.997 8	0.998 9	0.998 6
	χ^2	0.21	0.13	0.17
Freundlich $(q_e = K_F C_e^{1/n})$	$K_F / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$	543.43	565.87	582.51
	n	16.17	16.19	17.66
	R^2	0.799 2	0.813 8	0.816 5
	χ^2	22.31	25.37	35.60
	A_k	674.35	1 005.92	2 207.57
Koble-Corrigan $\left(q_e = \frac{A_k C_e^M}{1 + B_k C_e^M}\right)$	B_k	0.899	1.291	2.736
	M	1.06	1.01	0.96
	R^2	0.998 3	0.998 9	0.998 9
	χ^2	0.15	0.12	0.14

各种材料对 CIP 的吸附能力如表 4 所示。与其他材料相比,NAC 的比表面积更大且具备更丰富的官能团,对 CIP 具有极其优异的吸附能力。

表 4 不同吸附剂对 CIP 吸附能力比较
Table 4 Comparison of adsorption capacity of CIP onto different adsorbents

吸附剂	吸附量/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	来源
稻壳活性炭	461.90	文献[7]
皂荚籽生物炭	33.44	文献[8]
改性 MCM-41 分子筛	18.30	文献[9]
NAC	746.3	本文

2.3 热力学参数计算

热力学参数吉布斯自由能变化 ($\Delta G, \text{kJ/mol}$)、焓变 ($\Delta H, \text{kJ/mol}$) 和熵变 ($\Delta S, \text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$) 之间的关系^[10]为

$$\Delta G = -RT \ln K_c; \tag{5}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \tag{6}$$

式中: K_c 为平衡常数(无量纲), $K_c = 10^6 K_L$; K_L 为 Langmuir 平衡常数, L/mg ; 10^6 为溶液密度(假设纯水密度为 1.0 g/mL); T 为吸附温度, K ; R 为通用气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

在 298、308 和 318 K 温度下,NAC 吸附 CIP 的 ΔG 值分别为 -28.39 、 -30.15 、 -33.12 kJ/mol 。不同温度下 ΔG 的负值表明 NAC 吸附 CIP 的吸附过程是自发进行。 ΔH 为 42.29 kJ/mol ,表明吸附过程本

质上是吸热过程。 ΔS 为正值 ($0.23 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$),说明该吸附过程为熵增过程。

2.4 吸附动力学分析

为研究吸附量与吸附时间之间的关系,使用准一级、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型(式(7)~(9))来拟合吸附数据。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}); \tag{7}$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}; \tag{8}$$

$$q_t = k_{ii} t^{1/2} + C. \tag{9}$$

式中: q_t 和 q_e 分别为 t 时刻与平衡时刻的吸附量, mg/g ; k_1 为准一级动力学模型的速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学模型的速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min}^{1/2})$; k_{ii} 为粒子内扩散模型的速率常数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$; C 为与边界层厚度有关的常数。

选择 CIP 初始质量浓度 200 mg/L ,吸附剂用量为 0.2 g/L ,考察吸附时间以及温度对吸附过程的影响。按式(7)~(9)对实验数据进行拟合,结果见图 4 及表 5。从图 4(a)可以看出,在前 30 min,NAC 对 CIP 的吸附速率极快,然后随着吸附时间的增加,

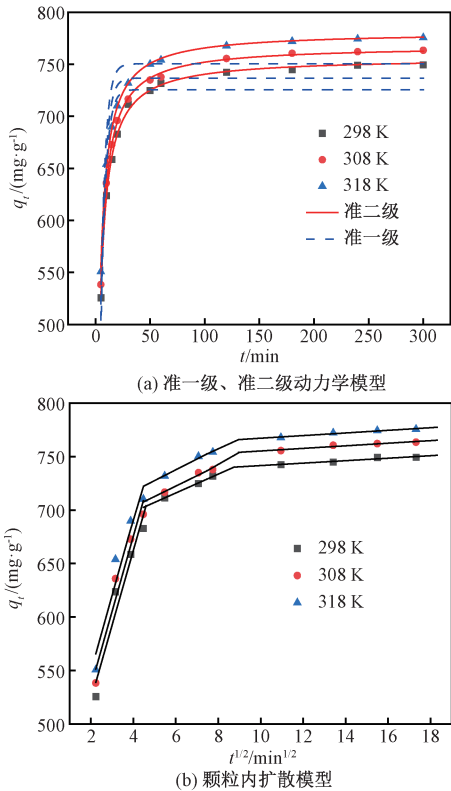


图 4 准一级、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型对 CIP 吸附实验数据的回归曲线
Figure 4 Regression curves of experimental data for CIP adsorption with pseudo first-order,pseudo second-order and intra-particle diffusion kinetic models

表 5 吸附动力学参数
Table 5 Parameters of adsorption kinetic models

模型	参数	参数取值		
		298 K	308 K	318 K
准一级动力学模型	$k_1/(\text{min}^{-1})$	0.225 5	0.230 8	0.236 0
	$q_{\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	725.65	736.74	750.44
	R^2	0.857 4	0.846 7	0.861 2
准二级动力学模型	$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2})$	6.10×10^4	6.15×10^4	6.28×10^4
	$q_{\text{exp}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	749.34	763.38	755.55
	$q_{\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	756.42	767.94	781.23
	R^2	0.998 6	0.999 3	0.998 9
颗粒内扩散模型	$k_{i1}/(\text{mg}\cdot(\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}))$	69.80	70.29	71.15
	C_1	382.90	394.26	406.65
	R^2	0.946 9	0.948 8	0.934 1
	$k_{i2}/(\text{mg}\cdot(\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}))$	8.81	9.71	10.09
	C_2	663.03	664.05	677.03
	R^2	0.997 3	0.973 2	0.984 5
	$k_{i3}/(\text{mg}\cdot(\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}))$	1.18	1.21	1.23
	C_3	729.56	743.11	754.82
	R^2	0.935 7	0.925 9	0.963 2

逐渐趋于平衡。从表 5 看出,准二级动力学的 R^2 均大于 0.99,并且 q_{exp} 和 q_{cal} 接近,说明准二级动力学模型可以很好地描述该吸附过程。准二级动力学模型是一个以化学吸附为主的单分子层吸附过程,此结果与热力学结果一致^[6]。吸附速率常数 k_2 随着温度的升高而增大,说明升高温度有利于吸附的进行。从图 4(b) 可以看出,吸附过程可以分为 3 阶段:①CIP 分子从溶液扩散到 NAC 边界层;②CIP 分子从边界层扩散至 NAC 孔隙结构中;③吸附达到平衡。NAC 对 CIP 的吸附包括多个控制过程,受颗粒内扩散与膜扩散的共同影响。相同温度下,速率常数 $k_{i1}>k_{i2}>k_{i3}$ 。

2.5 红外光谱分析

CIP 和 NAC 吸附 CIP 前后的 FTIR 图如图 5 所示。在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 左右处的特征峰与羟基的伸缩振动有关。在 CIP 的 FTIR 图中, $1\,705\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,621\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰分别是羰基($\nu(\text{C}=\text{O})$)和芳香环的特征吸收峰, $1\,395\text{ cm}^{-1}$ 处的波峰则为质子化的氨基的特征峰^[11]。

从 NAC 的 FTIR 图可以看出, $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,390\text{ cm}^{-1}$ 以及 $1\,068\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰分别为 $\text{C}=\text{O}$ 、氨基和 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动所致。从 NAC 吸附 CIP 前后的 FTIR 图对比可以看出,吸收峰位置和强度发生了变化。 $1\,708\text{ cm}^{-1}$ 处出现的波峰是由 CIP 上羰基的伸缩振动所致,此外, $1\,392\text{ cm}^{-1}$ 处质子化的氨基的峰的强度明显增加,均表明 CIP 成功吸附在了 NAC 的表面。

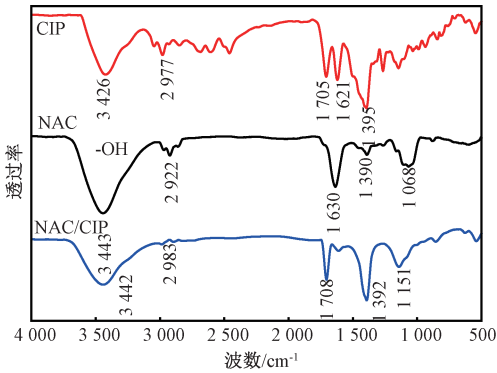


图 5 CIP、NAC 吸附 CIP 前后的 FTIR 图
Figure 5 FTIR spectra of CIP, NAC before and after adsorption CIP

2.6 SEM 分析

NAC 的表面形态如图 6 所示。NAC 的表面具有发达的孔隙结构和丰富的微孔结构。这些孔隙增大了 NAC 的比表面积,为 CIP 的孔/尺寸选择性吸附提供了更好的条件,提高了 CIP 吸附量。

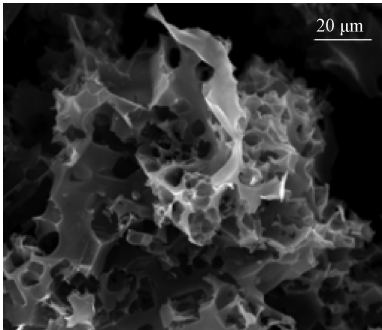


图 6 NAC 的 SEM 图
Figure 6 SEM image of NAC

2.7 X射线光电能谱分析

NAC 吸附 CIP 前后的 N1s 谱图以及 C1s 谱图如图 7 所示。

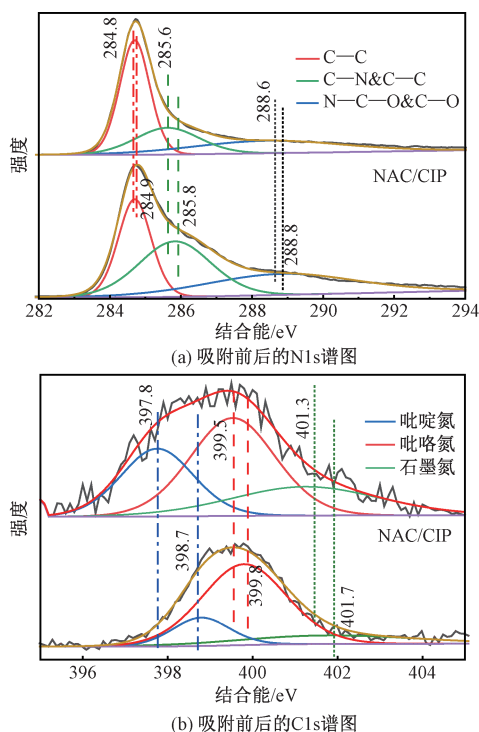


图7 NAC 吸附前后的 XPS 谱图

Figure 7 XPS spectra of NAC before and after adsorption

从图 7(a) 中可以看出, C1s 在 284.8、285.6、288.6 eV 的特征峰分别为 C=C、C—N & C—C 和 N—C—O & C=O 的特征峰。吸附 CIP 后 O—C—N/C=O 的结合能从 288.6 eV 变化到 288.8 eV, 这可能是由 CIP 上的—OH、NH₂ 和—NH—基团与 NAC 表面的 C=O 通过氢键相互作用引起的。同样, NAC 表面的—OH、—NH—基团与 CIP 上的 C=O 相互作用也会引起 O—C—N/C=O 峰的偏移。吸附 CIP 后, C=C 峰的结合能从 284.8 eV 变为 284.9 eV, 这可能是由于 CIP 具有很强的电负性作为 π -受体与 NAC 形成 π - π 相互作用^[12]。

图 7(b) 为 NAC 吸附 CIP 前后 N1s 的特征峰, N1s 在 397.8、399.5、401.3 eV 处的峰分别为吡啶氮、吡咯氮、石墨氮的特征峰^[13]。吸附 CIP 后, 吡啶氮的结合能从 397.8 eV 移动到 398.7 eV, 这可能是由于 NAC 与 CIP 之间存在疏水作用引起的^[14]。NAC 吸附 CIP 后吡咯氮的结合能从 399.5 eV 移动到 399.8 eV。吡咯氮是氮原子结合到杂环中形成的, 可以作为路易斯碱位与 CIP 分子上的路易斯酸位点(—OH)相结合^[15]。其中, 吸附前后吡啶氮的结合能变化最大, 疏水作用可能是吸附过程中的主

要原因。

2.8 pH 值对吸附的影响和吸附机理探讨

选取 NAC 对 CIP 的最佳吸附条件, 考察溶液 pH 值对吸附的影响, 结果见图 8。从图 8 看出, 当溶液 pH 值从 3 升高到 10, CIP 的吸附量先增加然后逐渐降低。经测定, NAC 的等电点(pH_{pzc})约等于 8, 即当 $\text{pH} < 8$ 时, NAC 表面带正电荷; 当 $\text{pH} > 8$ 时, NAC 表面为负电荷。CIP 的两个电离常数分别为 5.90 与 8.89, 不同 pH 下 CIP 的分布系数见图 8。当 $\text{pH} < \text{p}K_{\text{a}1}$ 时, CIP 在溶液中以阳离子(CIP^+)为主; 当 $\text{pH} > \text{p}K_{\text{a}2}$ 时, CIP 则主要以阴离子(CIP^-)形式存在; 当 $\text{p}K_{\text{a}1} < \text{pH} < \text{p}K_{\text{a}2}$ 时, CIP 则以两性离子(CIP^{\pm})存在。

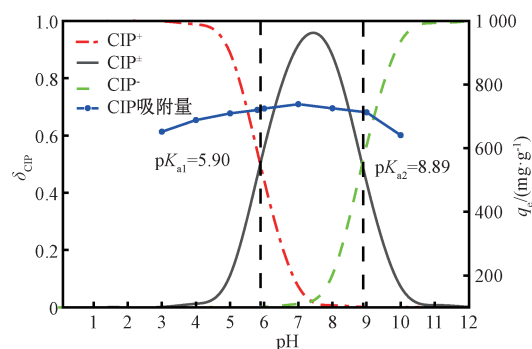


图8 不同 pH 下 CIP 的分布系数以及 pH 对 NAC 吸附环丙沙星的影响

Figure 8 Distribution coefficient of CIP and effect of pH on the adsorption of ciprofloxacin

NAC 对 CIP 的高吸附量主要取决于氢键、 π - π 相互作用、疏水作用和路易斯酸碱效应共同影响。此外, 静电作用对 NAC 吸附 CIP 也有一定影响。当 $\text{pH} < \text{p}K_{\text{a}1}$ 时, 随着 pH 的升高, CIP^+ 逐渐减少从而导致 CIP^+ 与 NAC 表面正电荷之间的静电排斥作用减弱, 吸附量逐渐增大。 $\text{p}K_{\text{a}1} < \text{pH} < \text{p}K_{\text{a}2}$ 时, CIP 主要以两性离子存在, 疏水作用是吸附量高的原因之一。当 $\text{pH} > \text{p}K_{\text{a}2}$ 时, CIP^- 量逐渐增多, 与 NAC 表面负电荷之间的静电排斥作用增强, 使吸附量逐渐降低。其中, 疏水作用与氢键作用是 NAC 对 CIP 高吸附量的主要原因。

2.9 NAC 再生性能研究

吸附材料的再生性能是其重要的性质之一, 使用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液对吸附 CIP 的 NAC 进行脱附, 再生后的 NAC 用于下一批次吸附实验, 经过 5 次的吸附-脱附实验, 结果如图 9 所示。

由图 9 可知, 经过 5 次吸附-脱附实验后, NAC 对 CIP 的吸附量仍可达到 638.57 mg/g, 说明 NAC 具备很好的再生性能。

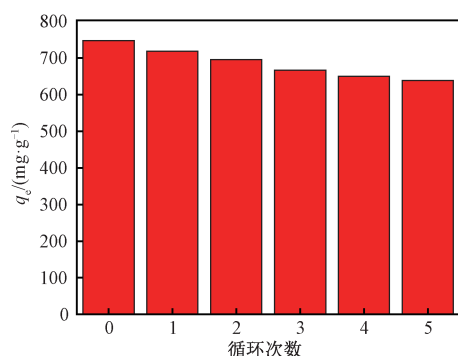


图9 循环次数对NAC吸附能力的影响

Figure 9 Effect of cycle number on the adsorption capacity of NAC

3 结论

以农业废弃物柚子皮为原材料,采用水热碳化和氢氧化钾活化方法制备了高性能的N掺杂活性炭。利用响应面分析方法对吸附条件进行优化,得到最佳吸附条件:吸附时间254.9 min、pH为6.7、CIP初始质量浓度为200 mg/L。热力学研究表明Langmuir和K-C等温模型能够很好地描述NAC吸附CIP的吸附过程。298 K时,NAC的最大单分子层吸附量为752.05 mg/g。动力学数据符合准二级动力学模型;颗粒内扩散模型表明吸附过程受颗粒内扩散和边界层扩散联合控制。制备的氮掺杂活性炭对环丙沙星有较高的吸附性能,为抗生素废水的处理提供了一种新途径。

参考文献:

- [1] GITHINJI L J M, MUSEY M K, ANKUMAH R O. Evaluation of the fate of ciprofloxacin and amoxicillin in domestic wastewater[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2011, 219(1/2/3/4): 191-201.
- [2] MOVASAGHI Z, YAN B, NIU C. Adsorption of ciprofloxacin from water by pretreated oat hulls: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 127: 237-250.
- [3] HUANG L H, WANG M, SHI C X, et al. Adsorption of tetracycline and ciprofloxacin on activated carbon prepared from lignin with H_3PO_4 activation[J]. Desalination and Water Treatment, 2014, 52(13/14/15): 2678-2687.
- [4] 炊宁博, 黄佳佳, 原思国, 等. 新型N,S共掺杂微孔碳材料的制备及性能研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2020, 41(5): 21-25, 36.

- CHUI N B, HUANG J J, YUAN S G, et al. Preparation and properties of novel N, S-codoped microporous carbon[J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science), 2020, 41(5): 21-25, 36.
- [5] AHMED I, ADHIKARY K K, KIM K, et al. Aqueous adsorption of sulfamethoxazole on an N-doped zeolite beta-templated carbon[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 582: 467-477.
- [6] SUN Z Q, ZHAO L, LIU C H, et al. Fast adsorption of BPA with high capacity based on π - π electron donor-acceptor and hydrophobicity mechanism using an *in situ* sp^2 C dominant N-doped carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122510.
- [7] ZHANG B P, HAN X L, GU P J, et al. Response surface methodology approach for optimization of ciprofloxacin adsorption using activated carbon derived from the residue of desilicated rice husk[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 238: 316-325.
- [8] VELUSAMY K, PERIYASAMY S, KUMAR P S, et al. Analysis on the removal of emerging contaminant from aqueous solution using biochar derived from soap nut seeds[J]. Environmental Pollution, 2021, 287: 117632.
- [9] 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.
- [10] TRAN H N, YOU S J, HOSSEINI-BANDEGHARAEI A, et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review[J]. Water Research, 2017, 120: 88-116.
- [11] ROCA JALIL M E, BASCHINI M, SAPAG K. Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite[J]. Applied Clay Science, 2015, 114: 69-76.
- [12] YAN B, NIU C H, WANG J. Kinetics, electron-donor-acceptor interactions, and site energy distribution analyses of norfloxacin adsorption on pretreated barley straw[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 1211-1221.
- [13] 李凌峰. 氮掺杂活性炭表面 SO_2 吸附特性研究[D]. 济南: 山东大学, 2021.
- LI L F. Study on SO_2 adsorption characteristics on the surface of nitrogen-doped activated carbon[D]. Jinan: Shandong University, 2021.
- [14] FANG X, WU S B, WU Y H, et al. High-efficiency adsorption of norfloxacin using octahedral UIO-66- NH_2 nanomaterials: dynamics, thermodynamics, and mechanisms[J]. Applied Surface Science, 2020, 518: 146226.
- [15] WANG L L, ZHU D Q, DUAN L, et al. Adsorption of single-ringed N- and S-heterocyclic aromatics on carbon nanotubes[J]. Carbon, 2010, 48(13): 3906-3915.

(下转第106页)

Effect of Iron Oxide on Properties of Stabilized Magnesia Dolomite

TAO Mengya^{1,2}, GAO Zhengxia^{1,2}, LIU Wei^{1,2}, LI Xiang^{1,2}, GUO Xiaoteng^{1,2}, SUO Dong³, TIAN Shishuai³,
MA Chengliang^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Key Laboratory of High Temperature Functional Ceramics, Zhengzhou 450052, China; 3. Sanmenxia Electromelted Corundum Co., Ltd., Sanmenxia, 472400, China)

Abstract: In order to improve the performance of magnesia dolomite materials, magnesium dolomite refractory materials whose iron oxide content (mass fraction) of 0, 0.5%, 1.0%, 1.5%, respectively, were prepared from natural dolomite, high silicon magnesite, silica and iron oxide powder by two-stage calcination and slaking process. The influence of iron oxide content on the physical properties, hydration resistance and coatability adherence of the samples was investigated. The phase composition and microstructure of the specimens were characterized. The results showed that, as the iron oxide content increased, the room temperature flexural strength and the room temperature compressive strength increased, the high temperature flexural strength and the adherence strength decreased, and the retention rate of the thermal shock strength of the sample first increased and then decreased. With the iron oxide content increasing to 1.5%, the hydration weight gain rate of the sample decreased to 0.12%, and the hydration resistance improved. According to the XRD spectrum analysis, the main crystal phases of the sample were periclase, dicalcium silicate and tricalcium silicate. With the increase of iron oxide content, the diffraction peaks of C_2S and C_3S became stronger and the peak shapes were sharp. It showed that iron oxide could promote the growth of C_2S and C_3S crystals and increase the density of the sample.

Keywords: iron oxide; stabilized magnesia dolomite; hydration resistance; coatability adherence; physical properties

(上接第 100 页)

Adsorption Performance of Nitrogen-doped Activated Carbon for Ciprofloxacin

NIU Xinyong¹, CHANG Chun¹, HAN Xiuli¹, SONG Jiande²

(1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Key Laboratory of Green Manufacturing of Biobased Chemicals, Puyang 457000, China)

Abstract: Aiming to solve the problem that ciprofloxacin (CIP) generated a large amount of ciprofloxacin-containing wastewater in the production and use process, an nitrogen-doped activated carbon (NAC) was prepared from shaddock peel by hydrothermal carbonization and activation with potassium hydroxide to treat ciprofloxacin-containing wastewater. The Box-Behnken central composite design (BBD) of response surface methodology was used to optimize the adsorption conditions of NAC. The result showed that the equilibrium data were perfectly represented by Langmuir and Koble-Corrigan isotherms, and the adsorption process was precisely described by the pseudo-second-order kinetic model. Besides, the adsorption of CIP on NAC was mainly controlled by hydrogen-bonding, π - π electron-donor-acceptor (EDA) interaction, hydrophobic effect, electrostatic interaction and Lewis acid-base effect. The maximum monolayer adsorption capacity of CIP was 752.05 mg/g at 298 K, implying that NAC was a promising adsorbent for the removal of CIP from aqueous solution.

Keywords: nitrogen-doped activated carbon; adsorption; response surface methodology; ciprofloxacin; shaddock peel