



移动扫码阅读

刘博, 詹凤琪, 张俊中, 等. 聚苯胺改性活性氮化硼对Cr(VI)和Cu²⁺吸附特性研究[J]. 能源环境保护, 2025, 39(1): 191-200.

LIU Bo, ZHAN Fengqi, ZHANG Junzhong, et al. Adsorption Characteristics of Cr(VI) and Cu²⁺ by Polyaniline-Modified Active Boron Nitride[J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(1): 191-200.

聚苯胺改性活性氮化硼对Cr(VI)和Cu²⁺吸附特性研究

刘博, 詹凤琪, 张俊中, 李彦龙*, 李润东

(沈阳航空航天大学能源与环境学院, 辽宁沈阳110136)

摘要: 废水中的重金属污染对地表水生态环境构成严重威胁。为开发一种高效、稳定的吸附材料去除工业废水中的Cr(VI)和Cu²⁺, 本研究采用质量浓度为5%的聚苯胺对活性氮化硼进行改性, 通过原位化学氧化法合成一种新的聚苯胺改性活性氮化硼复合材料(a-BN@5%Pani)。利用扫描电镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)、N₂吸附脱附(BET)、X射线光电子能谱(XPS)等方法表征了a-BN@5%Pani吸附前后的理化性质。通过等温线模型和动力学模型研究了吸附机理。研究结果表明, a-BN@5%Pani存在介孔结构, 具有良好的热稳定性, 并且复合材料吸附剂表面电荷得到提升, 成功引入亚胺基团, 为吸附提供活性点位, 因此a-BN@5%Pani表现出优异的吸附能力, a-BN@5%Pani对Cr(VI)的最大吸附量达到了589.32 mg/g, 对Cu²⁺的最大吸附量为185.30 mg/g; 动力学研究表明吸附过程以化学吸附为主, 吸附速率较快, 在30 min左右达到吸附平衡。在共存体系中Cr(VI)的吸附量是Cu²⁺吸附量的4-5倍, 这证明其对Cr(VI)有选择吸附性。经过5次循环再生, 吸附效率没有明显损失, 去除效率可达到80%左右, 证明了a-BN@5%Pani具有良好的再生能力和稳定性。本研究成果为去除工业废水中的重金属污染物提供了一种新的吸附材料。

关键词: 聚苯胺改性; 活性氮化硼; 重金属污染; Cr(VI); Cu²⁺

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2025)01-0191-10

Adsorption Characteristics of Cr(VI) and Cu²⁺ by Polyaniline-Modified Active Boron Nitride

LIU Bo, ZHAN Fengqi, ZHANG Junzhong, LI Yanlong*, LI Rundong

(School of Energy and Environment, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

Abstract: Heavy metal pollution in wastewater poses a significant threat to the ecological environment of surface water and represents a major environmental challenge. To develop an efficient and stable adsorbent for the removal of Cr(VI) and Cu²⁺ from industrial wastewater, this study modified activated boron nitride with a 5% mass concentration of polyaniline and synthesized a novel polyaniline-modified activated boron nitride composite material (a-BN@5%Pani) via *in situ* chemical oxidation a-BN@5%Pani. The resulting a-BN@5%Pani demonstrated remarkable efficacy in the adsorption of Cr(VI) and Cu²⁺ from aqueous solutions. Comprehensive characterization using SEM, FTIR, BET, and XPS techniques revealed a mesoporous structure with excellent thermal stability. Crucially, the integration of polyaniline introduced imine groups, substantially enhancing the surface charges and providing abundant active sites for efficient heavy metal binding. This resulted in exceptional

收稿日期: 2024-04-16

修回日期: 2024-05-16

接受日期: 2024-05-21

DOI: 10.20078/j.eep.20240513

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52376121)

第一作者: 刘博(1996—), 男, 吉林长春人, 硕士研究生, 主要研究方向为改性氮化硼及其对重金属污染控制。E-mail: 13596265270@163.com

通讯作者: 李彦龙(1982—), 男, 河北平山人, 教授, 主要研究方向为固体废物资源化。E-mail: liyanlong@sau.edu.cn

adsorption capacities: a maximum of 589.32 mg/g for Cr(VI) and 185.30 mg/g for Cu²⁺. However, the adsorption process exhibited a strong pH dependence, with Cr(VI) adsorption reaching a maximum of 306.10 mg/g at pH 6. Isotherm studies indicated that the Langmuir model provided a better fit (higher R² value) to the experimental data compared to the Freundlich model, suggesting monolayer adsorption onto a homogenous surface. Kinetic analysis revealed that the pseudo-second-order model best described the adsorption process, indicating chemisorption as the dominant mechanism. The adsorption process was rapid, achieving equilibrium within approximately 30 minutes. Interestingly, competitive adsorption experiments in a mixed solution of Cr(VI) and Cu²⁺ revealed a significant enhancement in Cr(VI) adsorption in the presence of Cu²⁺. The maximum Cr(VI) adsorption capacity increased by a factor of 3-4 compared to the single-metal system, while Cu²⁺ adsorption remained significantly lower (4-5 times less than Cr(VI)), highlighting the selective adsorption of Cr(VI) by a-BN@5%Pani. Furthermore, the composite demonstrated excellent reusability, maintaining approximately 80% of its initial adsorption efficiency after five regeneration cycles, showcasing its robust stability and potential for practical applications. In conclusion, this research presents a-BN@5%Pani as a highly effective and reusable adsorbent for the removal of Cr(VI) from industrial wastewater, offering a promising solution for mitigating heavy metal pollution. The selective adsorption capacity and ease of regeneration further enhance its practical appeal. The findings of this study have provided a novel adsorbent material for the removal of heavy metal pollutants from industrial wastewater.

Keywords: Polyaniline modification; Activated boron nitride; Heavy metal pollution; Cr(VI); Cu²⁺

0 引 言

随着工业的快速发展,我国产生了大量的工业废水,造成了严重的环境污染。重金属污染已成为严重影响人类健康和生态平衡的重大问题。在过去的几十年里,铬被广泛应用于电镀、染料和纺织等行业^[1]。在水溶液中,铬主要以三价铬(Cr(III))和六价铬(Cr(VI))的形式存在,这2种物质的浓度过高会对生物体产生毒性作用。此外,Cr(VI)的毒性通常比Cr(III)高1000倍^[2]。铜离子(Cu²⁺)为人体必需的微量元素之一,但其过量会引起各种疾病例如关节炎、肝硬化等。在电镀、印染工业中会产生大量的含Cr(VI)和Cu²⁺的工业废水,其浓度范围为50~1000 mg/L。因此,迫切需要开发一种有效去除污水中Cr(VI)和Cu²⁺的方法^[3]。吸附法以适应范围广、去除效果好等优点在众多方法中脱颖而出,得到了广泛的研究和应用^[4]。

氮化硼(BN)由等量的硼和氮组成,近年来已广泛应用于水处理、太阳能电池、储能、催化、碳捕集等领域^[5]。目前,六方氮化硼(h-BN)的研究较多,归因于其与石墨烯类似具有蜂窝晶体结构以及突出的特性,如大比表面积和高化学稳定性。丰富的表面化学键(B—N键)和高表面积是

高效吸附的重要基础^[6]。综上所述,h-BN在吸附重金属方面具有重要的应用前景。WANG等^[7]采用酸蚀法对pBN纤维表面的硫醇基团进行修饰,硫醇负载的pBN对Hg(II)的吸附能力与原来的pBN相比有较大的提高。LIU等^[8]制备新型多孔氮化硼纳米带(BNNRs)有效去除水中Cu²⁺,其对Cu²⁺最大吸附量为331 mg/g。多项研究表明,氮化硼官能团和化学键可以明显提高阳离子在水中的吸附能力,而对Cr(VI)等负价离子的吸附研究较少。聚苯胺(Pani)具有氮取代衍生物的环结构,因其吸附水中污染物的潜力而受到广泛关注。聚苯胺以长链聚集体的形式存在,易从反应混合物中纯化和分离^[9],且易合成、易通过掺杂进行化学再生,广泛用于污染物的吸附研究。DING等^[10]用聚苯胺一步原位聚合修饰球形树脂(PS),合成复合材料(PANI@PS)吸附剂,在单组分体系中PANI@PS对Cr(VI)和MB的吸附量分别为94.0 mg/g和27.5 mg/g。研究发现,聚苯胺可以在BN表面形成活性层,促进与污染物的相互作用,调整BN表面性能、机械强度、表面积和分布,从而显著提高其反应性。据调查,关于聚苯胺改性活性氮化硼复合材料吸附水中重金属离子的研究尚未报道。

本研究采用前驱体法并在1350℃下高温活化制备活性氮化硼(a-BN)并以聚苯胺为掺杂剂,

采用简单的化学氧化聚合法制备出一种新型 Pani 改性 a-BN 复合材料(a-BN@5%Pani), 利用其吸附去除水溶液中的 Cr(VI) 和 Cu²⁺, 并考察 pH、接触时间和初始污染物浓度对吸附性能的影响, 采用等温模型和动力学模型研究其对污染物的吸附行为以及 a-BN@5%Pani 的再生性和重复利用性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验材料均来自阿拉丁有限公司, 包括苯胺、三聚氰胺、硼酸、过硫酸铵、盐酸、氢氧化钠、重铬酸钾和氯化铜, 未进一步纯化。所有溶液均使用纳米纯水(18.2 MΩ·cm)在(25 ± 2) °C 下制备。

1.2 合成活性氮化硼掺杂聚苯胺复合材料

采用化学氧化聚合法合成活性氮化硼掺杂聚苯胺复合材料(a-BN@x% Pani, x=5、10), 将 1 g a-BN 加入 100 mL 盐酸(1 mol/L)超声处理 3 h, 然后在 a-BN 分散体中按质量比加入 5%、10% 的苯胺, 加入苯胺的过程中连续搅拌混合物。然后, 将过硫酸铵溶液加入混合物中引发聚合反应。将反应组分在环境温度下连续搅拌 20 h 以获得均匀的悬浮液。通过真空过滤分离反应混合物, 洗涤, 并在 80 °C 下干燥 8 h。

1.3 材料表征

使用 FTIR 对所制备的复合材料的官能团进行表征; 利用 XRD 对制备的复合材料进行了晶体结构分析; 利用 SEM 研究复合材料的表面形貌, 以描述复合材料的表面结构并解释吸附机理。通过 BET 分析复合材料的比表面积和孔结构通过 XPS 分析复合材料吸附前后的元素组成。通过热重分析(TG)表征复合材料的热稳定性。

1.4 吸附实验

1.4.1 pH 影响 a-BN@5%Pani 吸附行为的实验

为研究溶液 pH 对 a-BN@5%Pani 吸附行为的影响, 将 20 mg a-BN@5%Pani 加入不同 pH 的污染物溶液(50 mL)中。Cu²⁺ 的浓度为 100 mg/L, Cr(VI) 的浓度为 200 mg/L。溶液初始 pH 由 NaOH(0.1 mol/L)和 HCl(1 mol/L)调节。在 25 °C 下使用摇床振荡 8 h 后, 采用二苯碳酰二肼分光光度法测定 Cr(VI) 浓度, 使用电感耦合等离子体光谱分析(ICP)测试 Cu²⁺ 的浓度, 实验重复 3 次。

1.4.2 等温实验

为研究 a-BN@5%Pani 对 Cu²⁺、Cr(VI) 的最大吸附容量, 进行如下实验。将 a-BN@5%Pani 加入最佳 pH 污染物溶液中, Cu²⁺、Cr(VI) 的初始浓度

分别为 20~200 mg/L、10~1 000 mg/L, 吸附剂用量为 20 mg。然后在 25 °C 下使用摇床振荡 24 h 后, 测量污染物的最终浓度, 实验重复 3 次。通过实验对 a-BN@5%Pani 最大吸附容量进行等温线分析, 采用 Langmuir(式(1))和 Freundlich(式(2))模型拟合。

Langmuir 等温线方程:

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

Freundlich 等温线方程:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

式中: C_e 为 Cu²⁺ 或 Cr(VI) 的平衡浓度, mg/L; q_e 为平衡时吸附的污染量, mg/L; q_m 为最大的污染物吸附量, mg/g; K_L 、 K_F 是能量常数, L/mg; n 为经验常数, n 大于 1。

1.4.3 动力学研究

考虑实际废水中 Cu²⁺、Cr(VI) 的浓度, 在最佳 pH 情况下, 吸附剂用量为 20 mg, Cu²⁺、Cr(VI) 的初始浓度分别为 100 mg/L、10 mg/L。在 0、5、10、20、30、60、90、120 和 180 min 取样并测量污染物浓度, 实验重复 3 次。采用拟一阶动力学方程(式(3))和拟二阶动力学方程(式(4))进行动力学拟合。

拟一阶动力学方程:

$$q_t = \frac{k_1 q_e^2 t}{(1 + k_1 q_e t)} \quad (3)$$

拟二阶动力学方程:

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

式中: q_t 和 q_e 分别为吸附质在时间 t 和平衡时的吸附容量, mg/g; k_1 、 k_2 为吸附速率常数, g·mg⁻¹·min⁻¹。

1.4.4 Cr(VI) 与 Cu²⁺ 共存溶液中的吸附行为研究

为了研究复合材料在共存体系中 Cr(VI) 吸附行为, 在 Cr(VI) 固定浓度溶液中加入一定浓度的含 Cu²⁺ 溶液进行二元体系实验。在 pH=6 的条件下, 将 20 mg 吸附剂加入 100 mL 混合溶液, Cr(VI) 的浓度为 50 mg/L, Cu²⁺ 的浓度分别为 10、20、30、40 mg/L, 在 25 °C 下摇床振荡 8 h 后, 测量污染物的最终浓度, 实验重复 3 次。

循环利用实验: 在单一 Cr(VI) 污染体系中进行吸附试验, 每一轮吸附结束后, 将吸附剂置于 100 mL NaOH 溶液(0.1 mol/L)中, 在恒温振荡器中振荡 2 h, 随后抽滤分离、烘干, 再次进行吸附试验, 测定溶液中 Cr(VI) 浓度, 上述实验重复 5 次。

2 结果与讨论

2.1 a-BN@5%Pani 表征

图1为a-BN和a-BN@5%Pani不同放大倍数的SEM图像,观察材料的表面形态。从图1(a)(b)观察到a-BN呈纤维状结构,表面粗糙有凹陷,具有丰富的孔洞。与图1(a)(b)相比,图1(c)(d)a-BN@5%Pani表面出现团聚颗粒,并且图1(d)

纤维结构表面的孔洞明显变少,这一现象与BET结果一致,研究发现a-BN的比表面积高于a-BN@5%Pani。通过N₂吸附和解吸等温线图谱(图2(a))可以看出,a-BN和a-BN@5%Pani的磁滞回归曲线均为IV型^[11],吸附步骤从低压区开始,高压区的特征磁滞回线表明存在狭缝状孔隙,与介孔性质一致。

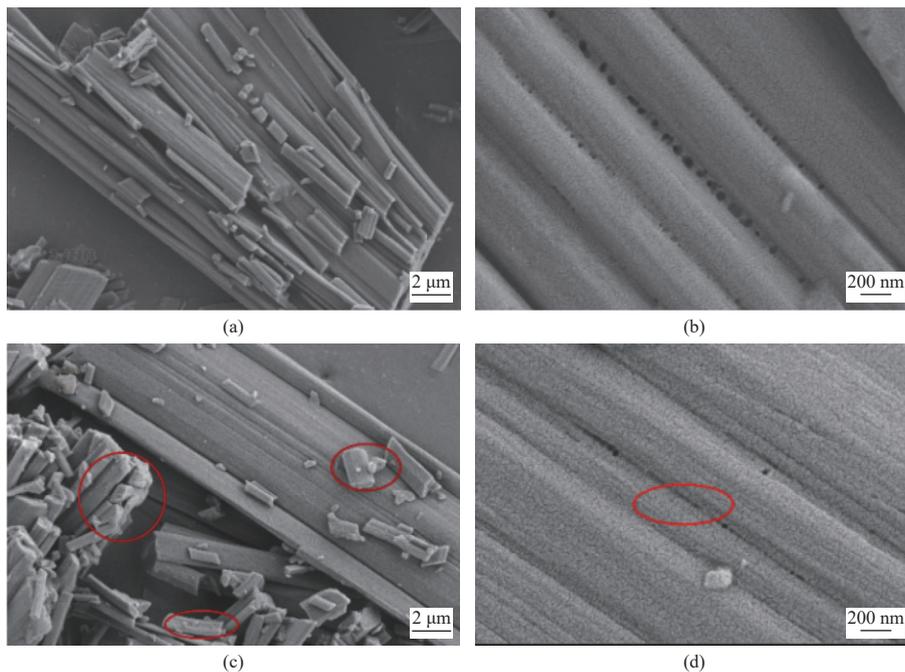


图1 a-BN(a,b)和a-BN@5%Pani(c,d)不同放大倍数的SEM图像

Fig. 1 SEM images of a-BN (a, b) and a-BN@5%Pani (c, d) with different magnification times

利用FTIR分析掺杂前后复合材料官能团的变化,结果如图2(c)所示。在a-BN的FTIR光谱中,在1366和790 cm⁻¹处出现了2个显著的峰,分别归因于平面内B—N拉伸振动和平面内B—N—B弯曲振动^[12],在3402 cm⁻¹处的峰归属于N—H拉伸振动。与a-BN相比,在a-BN@x%Pani(x=5、10)FTIR光谱中,N—H拉伸振动峰发生迁移,由3402 cm⁻¹迁移到3197 cm⁻¹处,并且在1126 cm⁻¹和918 cm⁻¹处出现Pani的醌环和苯环的特征峰^[13]。利用XRD分析材料的晶体结构,如图2(d)所示,在a-BN的XRD图谱中,在26.01°和42.04°处显示出2个显著的衍射峰,分别对应a-BN石墨相(002)和(001)晶面^[14]。与a-BN相比,在a-BN@x%Pani(x=5、10)复合材料的XRD图谱中,明显观察到衍射峰强度的变化,随着Pani含量增加衍射峰强度减小,据报道,Pani为非晶体^[15]。结合FTIR光谱和XRD图谱分析,结果

表明Pani成功掺杂在a-BN上^[16]。

利用TG对a-BN、a-BN@5%Pani进行热稳定分析,结果如图2(b)所示。a-BN在30~800℃范围内有8%的轻微重量损失,这表明所制备的a-BN在高温下是稳定的^[17]。a-BN@5%Pani主要表现出2次降解,第一次降解发生在60~210℃范围内,可能是由于制备的杂化复合材料水分蒸发。第二次降解步骤发生在210~800℃之间,这归因于所制备的a-BN@5%Pani混杂复合材料中Pani基体的热氧化分解。这种优异的稳定性可能是由于Pani诱导其与a-BN复合物产生了强烈的库仑吸引^[18]。

利用XPS对a-BN@5%Pani进行元素分析,结果如图3所示。在样品的XPS图谱中观察到硼、碳、氧和氮4个峰。在图3(a)中a-BN@5%Pani在190.38 eV和191.98 eV处出现2个峰值,分别对应于B—N和B—O键^[14],在图3(b)中复合材

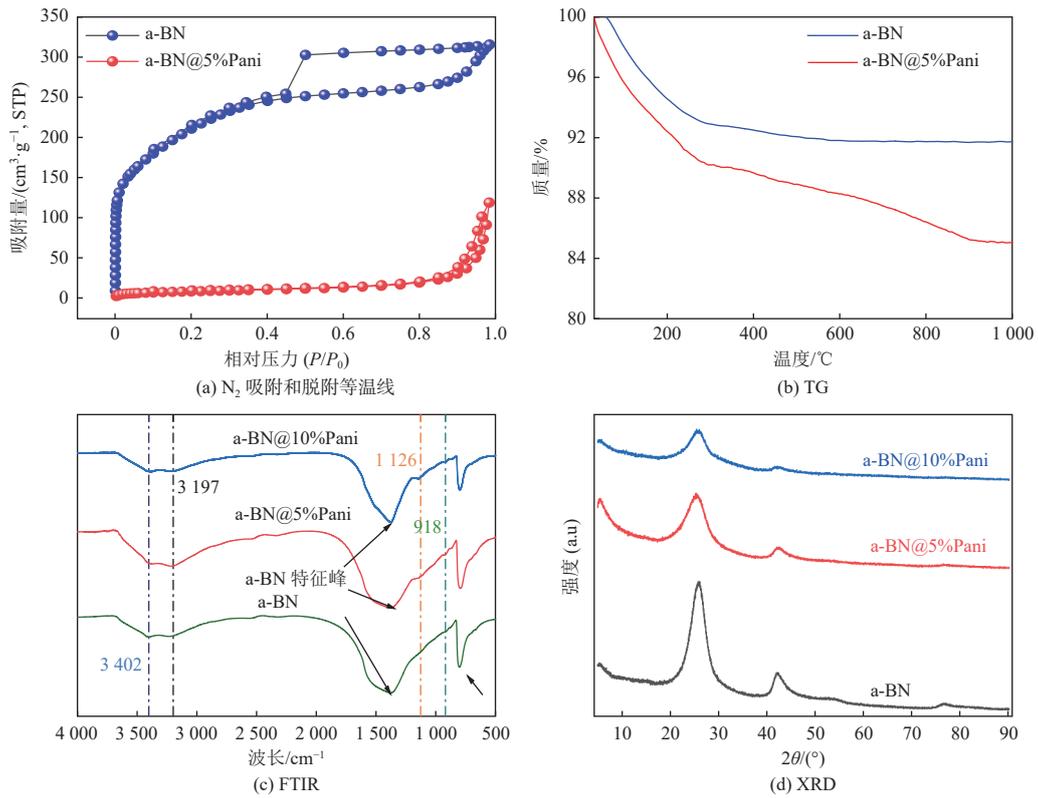


图 2 a-BN@5%Pani 的 N₂ 吸附和脱附等温线、TG 图、FTIR 图和 XRD 图

Fig. 2 N₂ adsorption and desorption isotherms, TG, FTIR and XRD spectra of a-BN@5%Pani

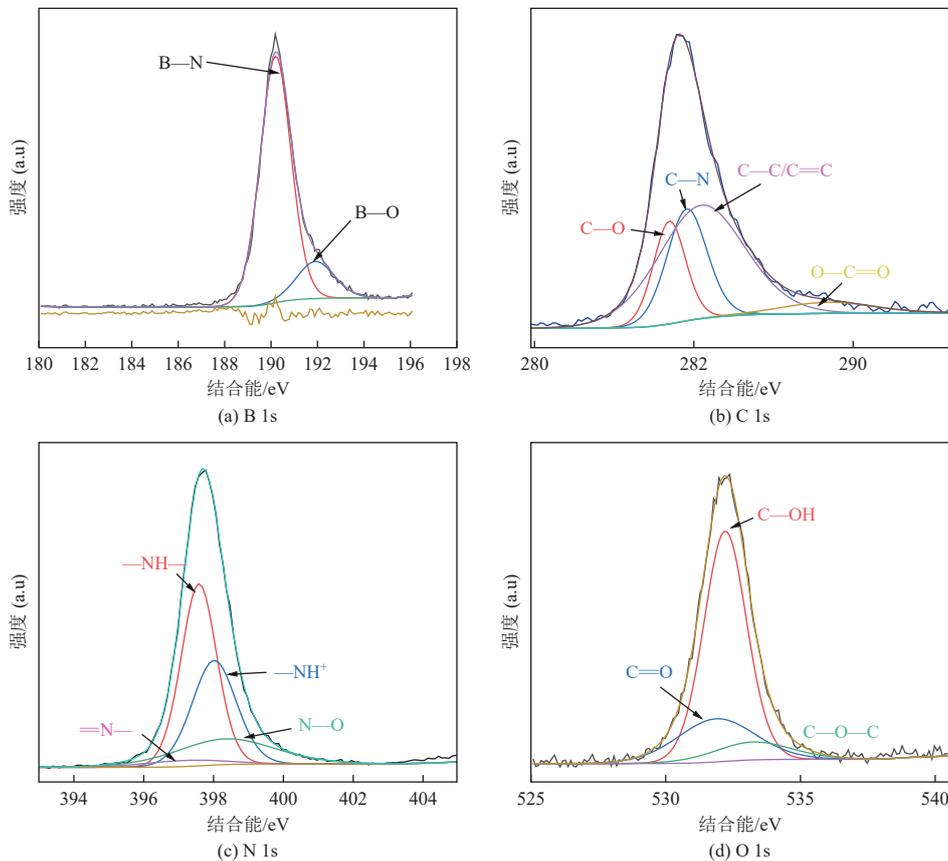


图 3 a-BN@5%Pani 的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of a-BN@5%Pani

料的 XPS 显示出 4 种类型的碳, 如 C—C/C=C、C—N、C—O、O—C=O, 其结合能分别为 285.78、284.48、287.18、289.28 eV。在 N 1s 图 3(c) 的 XPS 图谱中, 出现 2 个典型的衍射峰, 分别对应于 Pani 的亚胺和胺基团结合能为 398.98 eV 和 399.89 eV, 结合能位于 397.98 eV、397.28 eV 处的特征峰分别归属于胺(—NH—)和亚胺(=N—)基团。O 1s XPS 图谱由 531.87、532.21 和 533.24 eV 处的特征峰组成(图 3(d)), 分别对应 C=O、C—OH、C—O—C^[15]。

2.2 溶液初始 pH 对吸附效果的影响

溶液初始 pH 极大影响 a-BN@5%Pani 对 Cu²⁺、Cr(VI) 的吸附效果, 图 4 为溶液 pH=2~8 条件下 a-BN@5%Pani 对 Cu²⁺ 和 Cr(VI) 的吸附量以及相应的电位分析图。结果表明, 在酸性条件下

a-BN@5%Pani 对 Cu²⁺ 和 Cr(VI) 的吸附量最高, 并且在 pH=6 时达到最大吸附量, 分别为 57.50 mg/g 和 306.11 mg/g。在酸性条件下, a-BN@5%Pani 对 Cr(VI) 的吸附量较高, 由图 4(b) 可知, pH 小于 6 时 a-BN@5%Pani 带更多的正电荷, Cr(VI) 在溶液中带负电, 因此 a-BN@5%Pani 与 Cr(VI) 存在静电吸引, 反之 pH 大于 6 时, 吸附量降低。a-BN@5%Pani 对 Cu²⁺ 的吸附量随着 pH 的增加而增加, 分析原因是当 pH 较低时, 溶液中 H⁺ 较多, 与 Cu²⁺ 产生竞争吸附, a-BN@5%Pani 优先吸附 H⁺, 吸附了 H⁺ 的吸附剂与 Cu²⁺ 之间发生静电排斥, 阻碍 Cu²⁺ 与吸附剂结合; 而随着 pH 的升高, 溶液中 OH⁻ 增加, 为 Cu²⁺ 提供更多的吸附位点, 当 pH 继续增加, Cu²⁺ 与 OH⁻ 结合形成沉淀, 不利于吸附, 因此吸附效果下降。

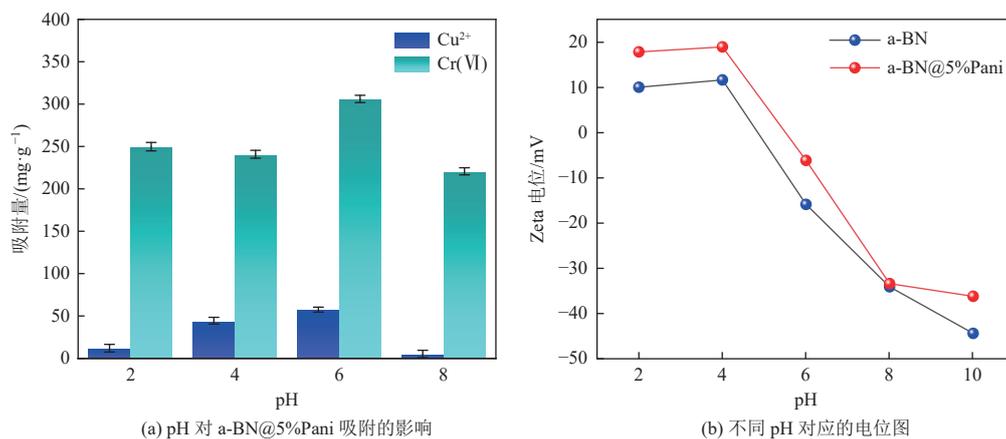


图 4 pH 对 a-BN@5%Pani 吸附 Cu²⁺、Cr(VI) 及 Zeta 的影响
Fig. 4 Effect of pH on the adsorption of Cu²⁺, Cr(VI) and Zeta by a-BN@5%Pani

2.3 等温吸附

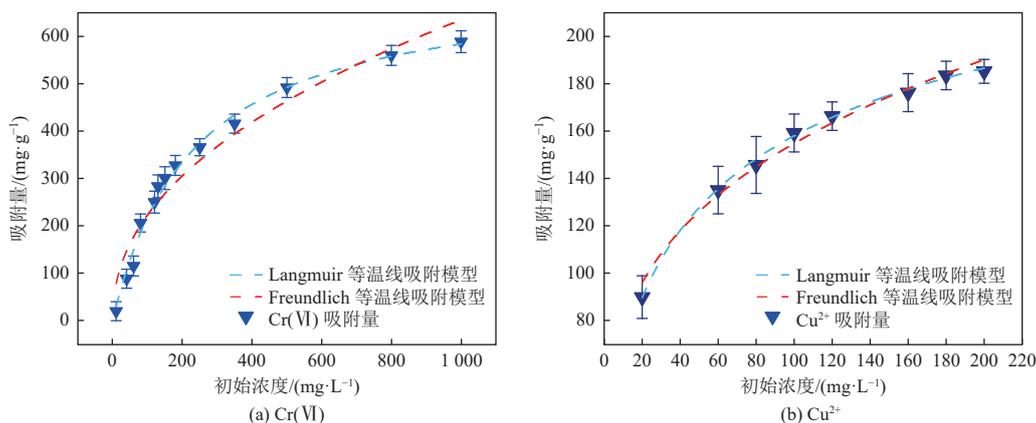
在最佳 pH=6, 温度为 25 °C 时, a-BN@5%Pani 对 Cu²⁺、Cr(VI) 的吸附量与污染物初始浓度的关系如图 5 所示。随着 Cu²⁺、Cr(VI) 含量增加, 吸附量逐渐增大, 当 Cu²⁺ 和 Cr(VI) 的浓度分别在 200 mg/L 和 1 000 mg/L 时, 吸附趋于平衡, 吸附量分别高达 185.30 mg/g 和 589.32 mg/g。原因是水中的重金属离子含量增加, a-BN@5%Pani 与重金属离子的接触概率增加, 直接导致吸附量的增加。

由 Langmuir 模型和 Freundlich 模型得到的吸附 Cr(VI)、Cu²⁺ 等温线参数见表 1, Freundlich 等温线模型通常用于非均相表面相互作用, 它可以应用于多层吸附。Langmuir 等温线模型定义了吸附剂和吸附剂之间的均匀和单层表面相互作用。

通过相关系数 R² 可知, Langmuir 等温线模型比 Freundlich 等温线模型更能拟合 Cu²⁺ 和 Cr(VI) 的吸附数据, Langmuir 等温线模型表明, Cu²⁺ 和 Cr(VI) 在均匀表面系统上的吸附可能是由于单层表面覆盖。基于 Langmuir 等温参数的 a-BN@5%Pani 对 Cu²⁺ 和 Cr(VI) 的模拟最大吸附量分别为 283.40 mg/g 和 715.92 mg/g。本研究结果表明, a-BN@5%Pani 对 Cu²⁺ 和 Cr(VI) 具有优异的吸附性能, 并且对 Cr(VI) 的吸附能力表现尤为突出, a-BN@5%Pani 有望应用于吸附实际水体中 Cr(VI)。

2.4 动力学吸附

吸附剂在处理实际废水过程中, 吸附速率也是考虑的重要因素之一。a-BN@5%Pani 对 Cu²⁺、Cr(VI) 吸附与时间的关系如图 6 所示。在 0~30 min



注: 反应条件为 pH=6、温度 25 ℃。

图 5 初始浓度对 a-BN@5%Pani 吸附 Cr(VI)、Cu²⁺ 的影响

Fig. 5 Effects of initial concentration on the adsorption of Cr(VI) and Cu²⁺ by a-BN@5%Pani

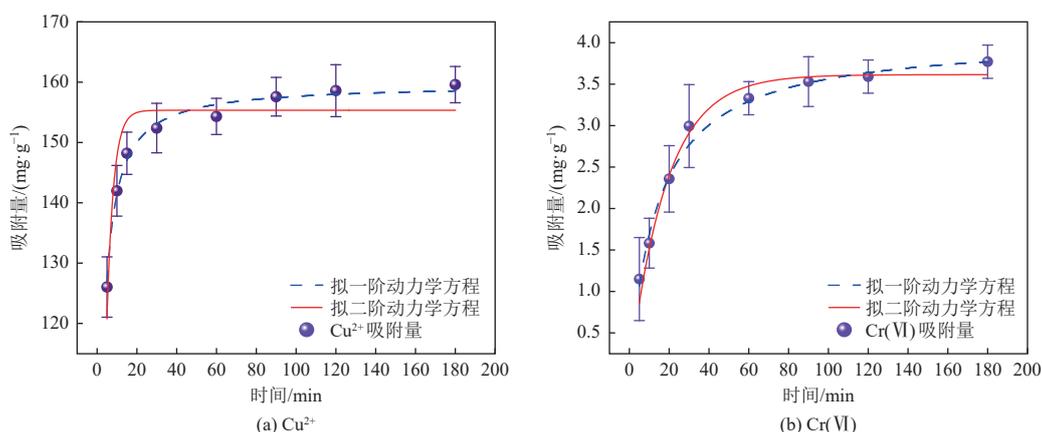
表 1 吸附 Cu²⁺ 和 Cr(VI) 的 Langmuir 和 Freundlich 等温线参数

Table 1 Langmuir and Freundlich isotherm parameters for the adsorption of Cu²⁺ and Cr(VI)

吸附物	Langmuir				Freundlich		
	$q_c/(mg \cdot g^{-1})$	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$K_L/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	$K_F/(L \cdot mg \cdot g^{-1})$	n	R^2
Cr(VI)	589.32	715.92	0.004	0.991	28.59	2.231	0.950
Cu ²⁺	185.30	283.40	0.073	0.998	39.30	0.297	0.986

内吸附量随着时间的增加而逐渐增加, 分别在 30 min、60 min 左右基本达到平衡。重金属吸附速率主要分两个阶段, 前 20 min 时吸附量急剧增加, 20~30 min 吸附量增加缓慢, 直至达到最大吸

附量。这可能是 a-BN@5%Pani 与重金属离子接触初期, 重金属含量较高, 并且吸附剂吸附位点充足, 因此吸附速率快速增加。



注: 反应条件为 pH=6、温度 25 ℃。

图 6 时间对 a-BN@5%Pani 吸附 Cr(VI)、Cu²⁺ 的影响

Fig. 6 Effects of time the on adsorption of Cr(VI) and Cu²⁺ by a-BN@5%Pani

根据上述研究发现, 吸附过程具有明显的时间依赖性。为了研究吸附体系的传质、物理化学相互作用和颗粒扩散等控制速率的机理, 采用目前应用最广泛的拟一阶动力学模型和拟二阶动力学模型对实验数据进行拟合, 由于实际废水中重

金属的浓度不同且含量低, 因此在动力学研究中采用了低浓度。a-BN@5%Pani 对 Cu²⁺ 和 Cr(VI) 吸附动力学模拟参数见表 2。结果表明, 相对于拟一阶动力学模型, 拟二阶动力学模型更接近实验数据。LIU 等^[19] 用胺功能化秸秆吸附剂去除 Cr(VI)

也得到类似的结果。这些结果证实了拟二阶动力学模型很好地描述了动力学数据, 吸附体系中的反应速率是通过静电相互作用、离子交换和 a-BN@5%Pani 与离子络合作用来控制的。此外,

Cu²⁺和 Cr(VI) 吸附动力学模型具有较高的速率常数, 这是由于制备的 a-BN@5%Pani 与反应位点的相互作用更快。文献报道表明, 与拟二级动力学模型的高度相关是因为吸附过程中的化学吸附^[20]。

表 2 吸附 Cu²⁺和 Cr(VI)的动力学参数

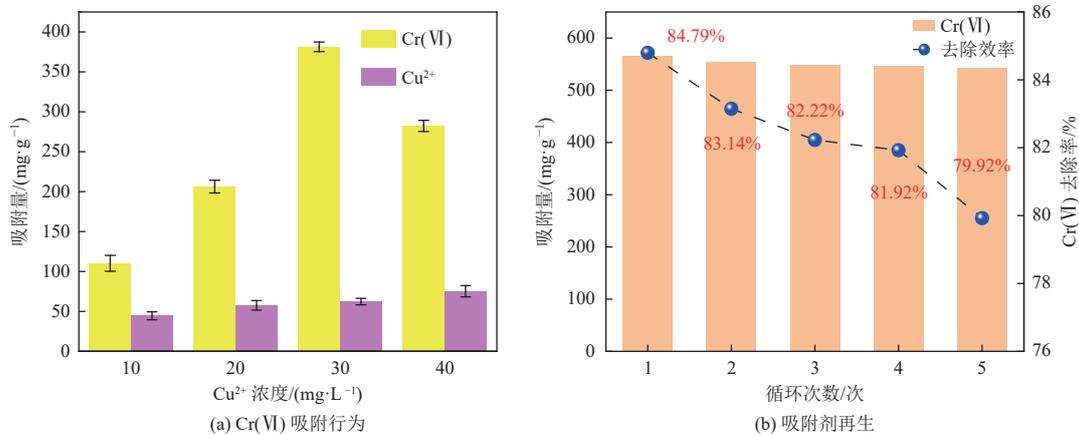
Table 2 Kinetic parameters of adsorbed Cu²⁺ and Cr(VI)

吸附物	拟一阶方程			拟二阶方程		
	q _e /(mg·g ⁻¹)	k ₁ /(g·mg ⁻¹ ·h ⁻¹)	R ²	q _e /(mg·g ⁻¹)	k ₂ /(g·mg ⁻¹ ·h ⁻¹)	R ²
Cr(VI)	3.59	0.058	0.990 5	4.07	0.018	0.994 9
Cu ²⁺	154.80	0.315	0.856 0	159.82	0.004	0.990 6

2.5 共存体系吸附及吸附剂再生研究

在共存体系中, Cr(VI) 吸附行为如图 7(a) 所示, 研究表明, 在 Cr(VI) 和 Cu²⁺ 混合溶液中, 随着 Cu²⁺ 浓度增加, Cr(VI) 吸附量有所增加, 在 Cu²⁺ 浓度为 30 mg/L 时, Cr(VI) 吸附量是单一体系中的 3~4 倍, Cu²⁺ 与 Cr(VI) 共存体系中, Cr(VI) 的最大吸附量是 Cu²⁺ 的 4~5 倍。该现象说明 Cu²⁺ 促进 a-BN@5%Pani 对 Cr(VI) 吸附, 这归因于污染物不同电性能之间的静电相互作用。在大多数文献

中, 由于不同污染物之间的竞争吸附, 混合体系中污染物的吸附能力降低, 与文献中大多数材料相比^[21-23], a-BN@5%Pani 在混合体系中对重金属离子吸附能力更具优势, 并且对 Cr(VI) 表现出明显的选择吸附性。吸附材料的再生和再利用仍是一个挑战。a-BN@5%Pani 再生情况如图 7(b) 所示, 随着循环次数增加, 吸附效率略有下降, 第 5 次循环利用吸附较第 1 次吸附效果降低了 4.87%, 表明 a-BN@5%Pani 性能稳定可重复利用。



注: 反应条件为 pH=6、温度 25 ℃。

图 7 Cr(VI) 吸附行为以及吸附剂再生

Fig. 7 Adsorption behavior of Cr(VI) and regeneration adsorbent

2.6 a-BN@5%Pani 对 Cr(VI) 和 Cu²⁺ 吸附机理研究

为探讨其吸附机理, 采用 XPS 对 a-BN@5%Pani 吸附 Cr(VI) 前后进行分析, 结果如图 8 所示。a-BN@5%Pani 吸附 Cr(VI) 后, 在总 XPS 图谱上出现 Cr 2p 特征峰(图 8(a)), 证实了 a-BN@5%Pani 对 Cr(VI) 的吸附, 而且在图 8(b) 中显示出 Cr(III) 和 Cr(VI) 的存在, 结合能分别为 586.78 eV 和 577.07 eV^[24]。因此, 本研究中 Cr(VI) 的去除可归因于同时吸附和还原过程, Cr(III) 是由于

胺基、亚胺基团与 Cr(VI) 结合, 在酸性条件下 Cr(VI) 被氧化还原而生成。采用 FTIR 对 a-BN@5%Pani 吸附 Cu²⁺ 前后进行分析(图 8(c)), 结果表明 a-BN@5%Pani 的 N—H 的特征峰发生了移动, 并且峰形变窄面积变大^[25], 这是因为 Cu²⁺ 与 NH₃ 官能团发生了离子交换, 并且吸附 Cu²⁺ 后的 a-BN@5%Pani 的醌环和苯环的特征峰几乎消失, 这说明醌环和苯环参与了 Cu²⁺ 吸附。

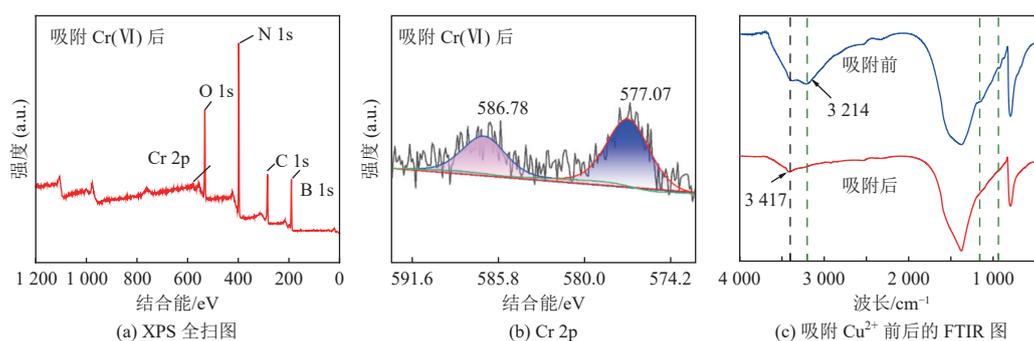


图 8 a-BN@5%Pani 吸附 Cr(VI) 后的 XPS 光谱以及吸附 Cu²⁺ 前后的 FTIR 图

Fig. 8 XPS spectra of a-BN@5%Pani after adsorption of Cr(VI) and FTIR spectra before and after adsorption of Cu²⁺

3 结 论

本研究通过化学氧化聚合法制备了不同质量比的 a-BN@x%Pani, 用于去除废水中重金属, 并通过 SEM、FTIR、Zeta 电位、XPS、TG 对其进行了表征。利用聚苯胺对活性氮化硼掺杂改性, 在活性硼表面引入胺基和亚胺基基团, 为吸附提供活性点位, 得出如下结论。

(1) a-BN@5%Pani 对 Cu²⁺ 和 Cr(VI) 表现出良好的吸附性能。在单一体系中, 最大吸附量分别达到了 185.30 mg/g 和 589.32 mg/g。

(2) 在混合溶液中, 随着 Cu²⁺ 浓度增加, Cr(VI) 吸附量也增加, Cr(VI) 最大吸附量是单一体系中吸附量的 3~4 倍, 并且是 Cu²⁺ 吸附量的 4~5 倍, 这证明 a-BN@5%Pani 对 Cr(VI) 有选择吸附性。

(3) 通过循环再生研究发现, a-BN@5%Pani 具有良好的再生能力, 每次去除效率不低于 75%。因此, 本研究制备的新型 a-BN@5%Pani 复合材料有望成为去除废水中重金属离子的理想材料。

参考文献 (References) :

- [1] PENG Xiong, YAN Zongcheng, HU Lihua, et al. Adsorption behavior of hexavalent chromium in aqueous solution by polyvinylimidazole modified cellulose[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 155: 1184-1193.
- [2] KALIDHASAN S, SANTHANA KRISHNA KUMAR A, RAJESH V, et al. The journey traversed in the remediation of hexavalent chromium and the road ahead toward greener alternatives—A perspective[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 317: 157-166.
- [3] MENDE M, SCHWARZ D, STEINBACH C, et al. Simultaneous adsorption of heavy metal ions and anions from aqueous solutions on chitosan—Investigated by spectrophotometry and SEM-EDX analysis[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 510: 275-282.
- [4] SUN Heyu, ZHAN Jiang, CHEN Li, et al. Preparation of CTS/PAMAM/SA/Ca²⁺ hydrogel and its adsorption performance for heavy metal ions[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 607: 155135-155149.
- [5] GUERRA V, WAN Chaoying, DEGIRMENCI V, et al. 2D boron nitride nanosheets (BNNS) prepared by high-pressure homogenisation: Structure and morphology[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(41): 19469-19477.
- [6] NASANJARGAL S, MUNKHPUREV B A, KANO N, et al. The removal of chromium(VI) from aqueous solution by amine-functionalized zeolite: Kinetics, thermodynamics, and equilibrium study[J]. *Journal of Environmental Protection*, 2021, 12(9): 654-675.
- [7] WANG Gaoxing, GUO Kai, WANG Bozheng, et al. Mercury adsorption on thiol-modified porous boron nitride: A Combined experimental and theoretical investigation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(35): 12984-12998.
- [8] LIU Tao, LI Yulian, HE Junyong, et al. Porous boron nitride nanoribbons with large width as superior adsorbents for rapid removal of cadmium and copper ions from water[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(8): 3280-3290.
- [9] ZHANG Qian, JING Ruisen, ZHAO Shifeng, et al. Adsorption of cationic and anionic dyes on montmorillonite in single and mixed wastewater[J]. *Journal of Porous Materials*, 2019, 26(6): 1861-1867.
- [10] DING Jie, PAN Yifan, LI Lijun, et al. Synergetic adsorption and electrochemical classified recycling of Cr(VI) and dyes in synthetic dyeing wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388(384): 123232.
- [11] AKL M A, MOSTAFA A G, ABDELAAL M Y, et al. Surfactant supported chitosan for efficient removal of Cr(VI) and anionic food stuff dyes from aquatic solutions[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13(1): 15786-15812.
- [12] LI Jun, LEI Lingling, LIU Zheng, et al. Sodium alginate/polyethyleneimine/polydopamine@cellulose nanofiber composite aerogel as a novel adsorbent for Cr(VI) and dyes removal[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2023,

- 63(10): 3492-3506.
- [13] ALJOHANI M M, AL QAHTANI S D, ALSHAREEF M, et al. Highly efficient adsorption and removal bio-staining dye from industrial wastewater onto mesoporous Ag-MOFs[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 172: 395-407.
- [14] AKL M A, EL ZENY A S, HASHEM M A, et al. Flax fiber based semicarbazide biosorbent for removal of Cr(VI) and alizarin red S dye from wastewater[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13(1): 8267-8291.
- [15] ZHAO Zhao, YANG Yimin, XU Longfei, et al. Amino acid-doped polyaniline nanotubes as efficient adsorbent for wastewater treatment[J]. *Journal of Chemistry*, 2022, 2022(1): 2041512-2041523.
- [16] YADAV V, KULSHRESTHA V. Boron nitride: A promising material for proton exchange membranes for energy applications[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(27): 12755-12773.
- [17] SHAHABUDDIN S, KHANAM R, KHALID M, et al. Synthesis of 2D boron nitride doped polyaniline hybrid nanocomposites for photocatalytic degradation of carcinogenic dyes from aqueous solution[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2018, 11(6): 1000-1016.
- [18] GAVRILOV N, PAŠTI I A, VUJKOVIĆ M, et al. High-performance charge storage by N-containing nanostructured carbon derived from polyaniline[J]. *Carbon*, 2012, 50(10): 3915-3927.
- [19] LIU Qiming, LI Yaoyue, CHEN Huaifeng, et al. Superior adsorption capacity of functionalised straw adsorbent for dyes and heavy-metal ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121040.
- [20] WU F, TSENG R L, HUANG S C, et al. Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 151(1-3): 1-9.
- [21] ESCUDERO C, FIOL N, VILLAESCUSA I, et al. Effect of chromium speciation on its sorption mechanism onto grape stalks entrapped into alginate beads[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10: S1293-S1302.
- [22] YANG Weichun, TANG Qiongzi, DONG Shuyu, et al. Single-step synthesis of magnetic chitosan composites and application for chromate (Cr(VI)) removal[J]. *Journal of Central South University*, 2016, 23(2): 317-323.
- [23] PERIYASAMY S, GOPALAKANNAN V, VISWANATHAN N. Hydrothermal assisted magnetic nano-hydroxyapatite encapsulated alginate beads for efficient Cr(VI) uptake from water[J]. *Journal of environmental chemical engineering*, 2018, 6(1): 1443-1454.
- [24] WANG Peifang, WANG Pingfan, GUO Yong, et al. Selective recovery of protonated dyes from dye wastewater by pH-responsive BCN material[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128532-128543.
- [25] SASSI W, MSAADI R, ARDHAOU N, et al. Selective/simultaneous batch adsorption of binary textile dyes using amorphous perlite powder: Aspects of central composite design optimization and mechanisms[J]. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2023, 21(2): 441-454.