



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202303068 中图分类号 X524 文献标识码 A

梅裕鹏, 李艳花, 肖合, 等. 氮掺杂多孔碳电极 CDI 技术对水中四环素和硬度离子的高效去除[J]. 环境工程学报, 2023, 17(7): 2118-2129.  
[MEI Yupeng, LI Yanhua, XIAO He, et al. Highly effective removal of tetracycline and water hardness ions by the CDI technology with nitrogen-doped porous carbon electrode[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(7): 2118-2129.]

# 氮掺杂多孔碳电极 CDI 技术对水中四环素和硬度离子的高效去除

梅裕鹏<sup>1</sup>, 李艳花<sup>1,2,\*</sup>, 肖合<sup>1</sup>, 肖宇<sup>1</sup>, 罗美娟<sup>1</sup>, 唐力为<sup>1</sup>

1. 湖南工学院材料科学与工程学院, 衡阳 421002; 2. 湖南顺隆新能源科技有限公司, 衡阳 421002

**摘要** 为解决水体中过剩四环素 (tetracycline, TC) 与水硬度离子 ( $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ ) 等共存带来的复杂环境污染问题, 采用分散聚合法将含氮单体聚合成手风琴状碳前驱体并将其碳化后, 制备得到氮掺杂多孔碳材料 (nitrogen-doped porous carbon, NPC), 采用电容去离子技术考察了 NPC 电极同步去除不同水体、pH、初始浓度中 TC 和水硬度离子的能力。结果表明: Langmuir, Freundlich 和 Temkin 模型对 NPC 样品电吸附 TC 的吸附等温线分别进行拟合, 发现电吸附过程包含了化学吸附、静电吸附和物理吸附等机制, 吸附过程较为复杂; NPC 独特的手风琴状层次结构, 使得 TC 的电吸附容量高达  $854.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 是传统自吸附的 2.4 倍 ( $350.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ); 稳定的层次结构与高导电碳网络结构, 协同增强了 NPC 电极的吸附稳定性、再生性和循环稳定性, 使其在自然水体中经过 200 次吸-脱附后吸附容量仍可保持在 78% 以上。由此可知, 基于 CDI 技术的氮掺杂多孔碳电极能够有效地同步去除水体中的四环素和硬度离子。该研究结果可为复杂水体污染处理提供参考。

**关键词** 四环素; 水硬度离子; 氮掺杂; 手风琴状; 分级多孔碳

四环素 (tetracycline, TC) 是最常见的广谱抗生素之一, 在医疗、畜牧业和水产养殖中大量用于治疗各种细菌流行病和致病性微生物导致的疾病<sup>[1-2]</sup>。据统计<sup>[3]</sup>, 70% 以上的抗生素由于任意排放和过度使用被排入土壤、天然水甚至饮用水中, 其中这些抗生素大部分为具有耐药性、毒性以及难降解特性的四环素类抗生素, 对人类健康构成了巨大威胁。此外, 四环素类抗生素在各种水环境中的持续积累, 给生态系统也带来许多不利后果<sup>[4-5]</sup>。因此, 迫切需要从废水中去除四环素类抗生素, 以降低其毒性和危害。此外, 超过 85% 的可用淡水被归为硬水, 水的硬度主要是由  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  离子引起的, 这些水硬度离子的存在降低水的清洁效率, 导致出现水垢和热交换器故障等问题<sup>[6-7]</sup>。长期饮用硬水还会增加人体泌尿系统结石的得病率, 因此, 硬水的软化处理引起人们的高度关注。然而, 现有的硬水处理技术如化学沉淀法、离子交换、膜过滤等, 需要过度使用化学物质、复杂的基础设施、昂贵的维护费用且能源消耗高。自然水体中, TC 和水硬度离子 (如  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ ) 的共存是一种广泛的污染现象<sup>[8]</sup>。然而, 由于实际水系统中有机污染物和无机金属离子的复杂性, 处理复杂水体污染需要结合多种方式, 导致工序繁琐且成本高。因此, 开发高效简洁的综

收稿日期: 2023-03-12; 录用日期: 2023-06-03

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (022JJ40140); 湖南省教育厅教研项目 (22B0864); 衡阳市科技计划项目 (2150063355); 大学生创新创业训练项目 (202211528004X)

第一作者: 梅裕鹏 (2002—), 男, 本科生, 2969714741@qq.com; 通信作者: 李艳花 (1985—), 女, 博士, 讲师, liyanhua87@hnu.edu.cn

合技术, 同时消除废水中的四环素和水硬度离子具有重要的实际意义<sup>[9]</sup>。

与传统的吸附、沉淀和离子交换等技术相比, 电容去离子技术 (capacitive deionization, CDI) 作为一种新型的水处理技术, 可同时去除水中阴离子和阳离子, 由于其操作方便、环境友好、能耗低、循环寿命长等优点, 已被应用于海水淡化、硬水软化和重金属污染物去除等领域<sup>[10]</sup>。四环素在水体中通常以离子形式存在, 且容易与水硬度离子络合。天然水的 pH 通常约为 6.5~8.5, TC 分子的三羰基体系和酚二酮部分倾向于失去质子, 以  $\text{TCH}^-$  或  $\text{TC}^{2-}$  的形式存在, 在水中呈电负性<sup>[11]</sup>, 因此, 可以采用 CDI 技术同步去除带电荷的四环素和硬度离子。CDI 新型水处理技术在有害离子选择性去除方面具有独特的优势和广阔的应用前景, 但在四环素等有机化合物去除和硬水软化领域鲜有报道。

本研究基于芳香族富氮聚合物固碳碳化和自掺杂特性, 通过分散聚合法将富氮单体合成为风琴状碳前驱体, 进一步热处理制备得到氮掺杂 (氮质量分数 6.72%) 的手风琴状分级多孔碳 (NPC), 探究基于 NPC 电极的 CDI 技术电吸附 TC 和硬度离子的效率; 通过系统研究 NPC 对 TC 的吸附等温线、动力学、共存硬度离子、水体环境的影响和循环稳定性等, 分析 NPC 电吸附机理, 旨在为同步去除复杂水体中多种离子型污染物提供参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料

无水乙醇、NaOH、HCl、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、NaCl、KCl 均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司; 均苯四甲酸二酐 (pyromellitic dianhydride, PMDA)、2, 6-二氨基蒽醌 (2, 6-diaminoanthraquinone, DAAQ)、聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone, PVP) 和四环素等均为化学纯, 购自上海麦克林生化科技有限公司; 实验用水为自制超纯水。

### 1.2 实验仪器

小型高温管式炉 (OTF-1200X-S, 合肥科晶材料技术有限公司)、数显电导率仪 (S230, 瑞士梅特勒-托利多)、数显 pH 计 (S210, 瑞士梅特勒-托利多)、电子分析天平 (赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司)、高速离心机 (VL-200B, 湖南迈克实验仪器有限公司)、超纯水机 (四川优普超纯科技有限公司)。

### 1.3 手风琴状分级多孔碳的制备

以 PMDA 和 DAAQ 为二酐和二胺单体, 聚乙烯吡咯烷酮为分散剂, 乙二醇作为反应溶剂, 通过分散聚合法制备多孔碳前体 p(PMDA-DAAQ) 型聚酰亚胺。典型制备工艺为: 将 1.00 g 聚乙烯吡咯烷酮加入到含有 50 mL 乙二醇溶液的三口烧瓶中搅拌溶解, 然后加入 1.00 g 的 DAAQ, 继续搅拌 1 h。待 DAAQ 充分溶解后, 将 PMDA 按照二胺:二酐=1:1.02 的摩尔比称取, 小量分批次的加入, 加完二酐后继续反应 4 h, 得到二胺和二酐的单体盐分散液。最后, 将单体盐分散液升温至 180 °C 亚胺化反应 4 h, 自然冷却到室温后得到 NPC 的前驱体聚酰亚胺分散液。过滤、离心、干燥后, 得到 p(PMDA-DAAQ) 型聚酰亚胺粉末。将聚酰亚胺粉末放入高温管式炉中, 在氮气氛围中以 10 °C·min<sup>-1</sup> 的速度升至 800 °C, 保持 2 h, 得到最终产物 p(PMDA-DAAQ) 衍生的手风琴状分级多孔碳。

### 1.4 表征与性能分析方法

采用紫外分光光度计 (UV-2600 日本岛津) 测定 TC 浓度。采用傅里叶红外光谱 (FT-IR) (Thermo Scientific Nicolet 6700, 美国) 确定样品的表面官能团, 波数为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>, 扫描 32 次, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。采用扫描电镜 (SEM) (TESCAN MIRA LMS, 捷克) 观测样品的微观形貌。使用 XPS (Thermo Scientific K-Alpha, 美国) 确定样品表面的 C、N、O 等元素的化学形态, 并进行半定量分

析。使用有机元素分析仪 (Vario EL cube, Elementar, Germany) 测定样品的 C、H、N、S 含量, 利用差减法计算 O 的含量。采用全自动比表面及孔隙度分析仪 (Quantachrome Autosorb IQ, 美国) 进行比表面积、孔径和微孔孔容分析。采用电感耦合等离子体技术 ICP-OES (PerkinElmer 8300) 测定溶液中的 Ca、Mg 和 Na 等元素的浓度。

### 1.5 TC 和硬度离子的吸附实验

采用紫外可见分光光度计测定 TC 浓度, 所有实验数据均为 3 个平行样本的平均值。由 Lambert-beer 定律可知, 溶液质量浓度与紫外吸光度在一定范围内存在线性关系, 超出这个范围后线性关系将受到影响。此外, 盐分的加入也会影响紫外吸光度, 且受金属阳离子电荷半径的影响较大<sup>[12]</sup>。为避免误差, 提高拟合的准确度和可信度, 预先测定了盐分含量 (氯化钠、氯化钙、氯化钾、氯化镁) 对 TC 吸光度的干扰情况, 验证并确定盐分区间 0.001%~0.004%, 此时 TC 的紫外吸光度变化微小<sup>[12-13]</sup>。因此, 在实际测试时, 用去离子水将不同浓度母液 (待测液) 稀释到盐分质量分数为 0.005%~0.003% 后, 再进行紫外光谱的检测。对于不同水体中待测液, 均进行适当稀释后再测试紫外光谱吸光度。

测量 TC 质量浓度为 10~200 mg·L<sup>-1</sup> 的溶液在 358 nm 处的吸光度, 将 TC 溶液质量浓度与吸光度进行拟合, 得到标准曲线方程 (式 (1))。

$$Y = 0.03186X + 0.0074 (R^2 = 0.999) \quad (1)$$

式中:  $Y$  为吸光度;  $X$  为所测溶液中的质量浓度, mg·L<sup>-1</sup>。

在 NPC 自吸附 TC 实验过程中, 取质量浓度为 200 mg·L<sup>-1</sup> 的 TC 储备液置于 50 mL 容量瓶中, 定容, 转移至 100 mL 具塞锥形瓶, 用 0.5 mg·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 NaOH 调节 pH, 加入一定量 NPC, 密封后, 放入 (25±1) °C 恒温摇床中, 振荡 24 h。吸附完毕后取样, 过 0.22 μm 滤膜, 在波长为 358 nm 处测定 TC 的吸光度。所有实验重复 3 次, 取平均值。

NPC 电极片由 80% 的活性物质 (约 0.12 g 的 NPC)、10% 的导电剂 (Super P) 和 10% 的黏结剂 (PTFE) 组成。将上述 3 种材料在乙醇溶液中均匀混合成浆料, 擀成厚度约 0.1 mm、面积为 4.0 cm×4.0 cm、质量约 40 mg 的薄片后, 压制在石墨纸上, 于 120 °C 烘箱中干燥 24 h, 即得到用于 CDI 器件的 NPC 电极片。

在进行 NPC 电吸附四环素实验过程中, 首先, 在 CDI 装置上进行四环素吸附性能测试。该装置由玻璃板 (10 cm×10 cm)、硅胶片 (厚度为 2.0 mm)、NPC 电极片和石墨板等组装而成, 然后, 采用直流电源驱动 1.2 V 的 CDI, 蠕动泵以 20 mL·min<sup>-1</sup> 的恒定流速将处理液注入 CDI 装置。所有实验均在总体积为 100 mL 的溶液中进行, 温度约为 298 K, 在波长为 358 nm 处测定实验后溶液的吸光度。

在相同的实验条件下, 考察共存金属离子 (Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>和 Mg<sup>2+</sup>) 对 NPC 电吸附 TC 的影响。采用吸附和解吸 (短路或反向电压) 的方式对电极进行循环稳定性实验。

### 1.6 数据计算方法

为方便描述, NPC 自吸附 TC 的吸附容量和基于 CDI 技术的电吸附容量以及再生性能的循环吸附-解吸效率相应的计算方法<sup>[10-14]</sup> 见式 (2) 和式 (3)。

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{C_0}{C_t} \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $q_t$  为 NPC 自吸附 TC 的吸附容量和基于 CDI 技术的电吸附容量;  $\eta$  为再生性能的循环吸附-解吸效率;  $C_0$  和  $C_t$  分别为初始浓度、 $t$  时刻 TC 的质量浓度, mg·L<sup>-1</sup>;  $V$  为反应液体积, mL;  $m$  为

NPC 的添加量, g; 初始的 TC 质量浓度为  $C_0$ , 经过吸附-解吸附后的 TC 质量浓度为  $C_t$ , 如经过 1 次吸附-解吸附后的 TC 质量浓度为  $C_1$ , 经过 5 次吸附-解吸附后的 TC 质量浓度为  $C_5$ , 以此类推。

在实际水体中的吸附四环素实验过程中, 2022 年 5 月 10 日, 采集水体样品, 样品分别取自衡阳市松木污水处理厂二沉池出水 (SW) 和衡阳市洪卫水库湖水 (LW) 的实际水, 相应的水质参数见表 1。

表 1 2 种实际水体的水质参数  
Table 1 Water quality parameter of two water samples

样品	COD/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	TP/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{NH}_4^+\text{-N}/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{NO}_3^-\text{-N}/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{NO}_2^-\text{-N}/$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	色度/度	pH
衡阳市松木污水处理厂二沉池出水(SW)	29.28	0.587	2.457	4.988	0.102	9	7.35
衡阳市洪卫水库湖水(LW)	10.32	0.294	0.047	0.54	0.258	6	7.05

## 2 结果与讨论

### 2.1 NPC 的制备流程

NPC 的制备过程路线和 CDI 电吸附原理见图 1。首先, 将单体二胺和二酐在乙二醇溶液中进行混合, 在室温条件下, 生成单体盐; 然后, 在原位升温条件下进行分散聚合、亚胺化, 得到风琴状聚酰亚胺; 最后, 在简单热处理后, 得到自掺杂的风琴状分级多孔碳材料。将多孔碳制成电极片, 组装到 CDI 器件中, 一般来说, CDI 是基于双电层电容原理实现离子快速吸附的。典型的 CDI 电吸附过程: 当电极两端施加一定电压时, 水体中的离子被吸附到电极上, 形成双电层; 当移出电压或者反接电路时, 被吸附的离子从电极上释放出来, 电极得到再生<sup>[15]</sup>。

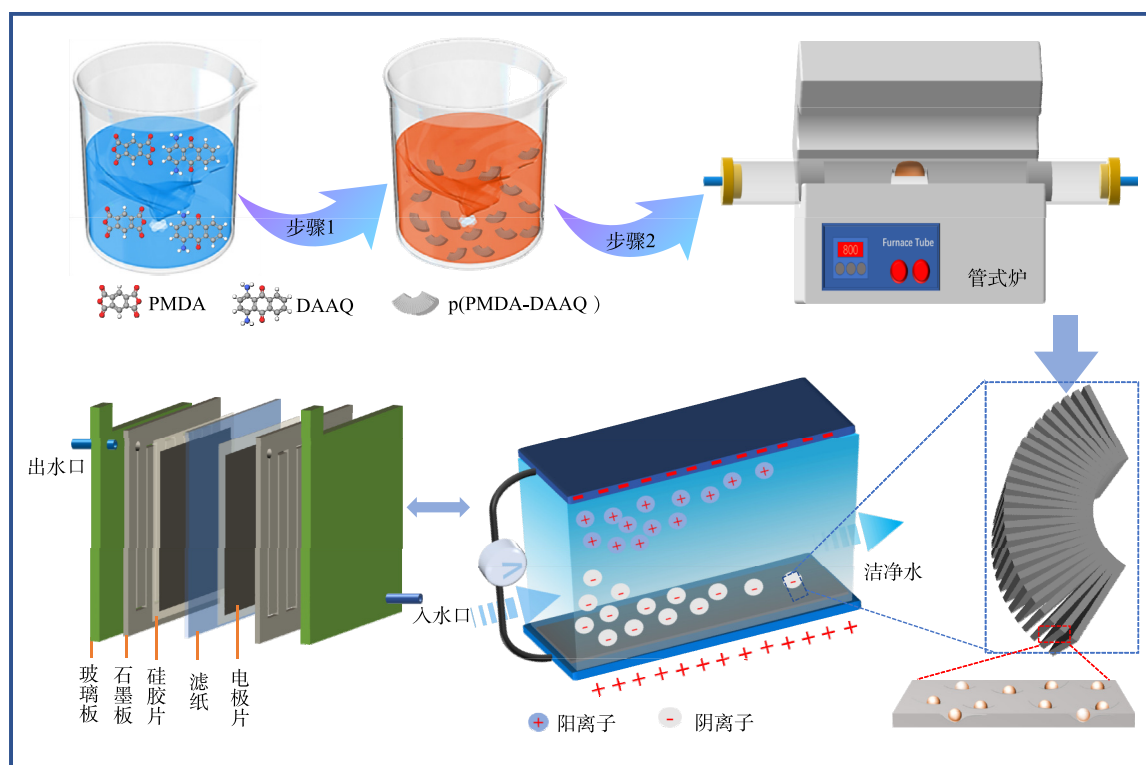


图 1 NPC 的制备路线和 CDI 电吸附原理

Fig. 1 Synthesis of NPC from p(PMDA-DAAQ) and scheme of a CDI cell during charging

## 2.2 NPC的形貌和结构分析

由图2(a)和图2(b)可以看出,合成的NPC呈规则的手风琴状结构,内部的碳纳米片厚度约为50 nm,表面较平整。吸附TC后的NPC如图2(c)和图2(d)所示。可以看出,原本光滑的纳米片表面出现了许多附着物,整个材料表面也被吸附物质包覆起来。样品吸附实验后进行了简单过滤,附着物依然牢牢黏附,说明NPC对水体污染物有较强的吸附能力。

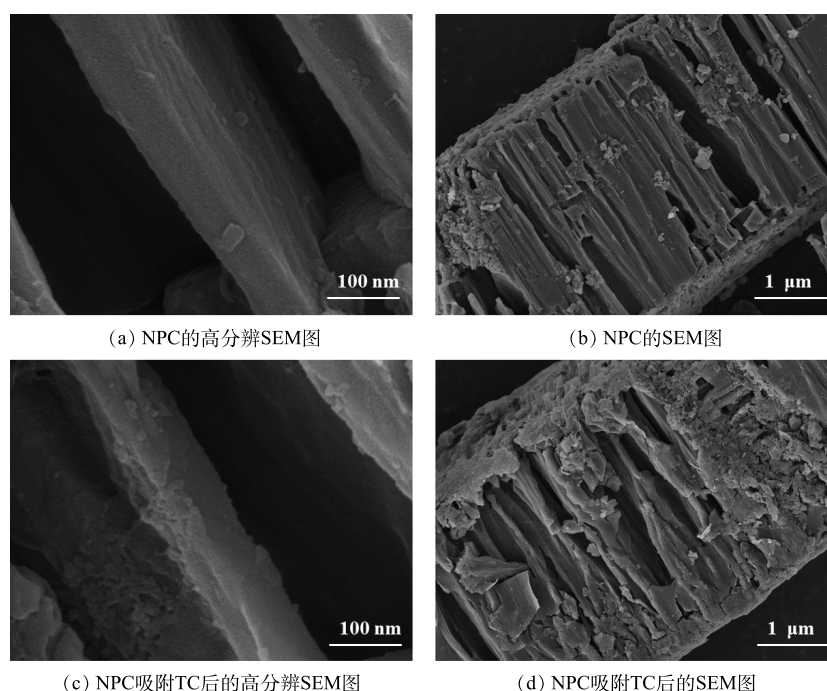


图2 NPC吸附TC前后的SEM图

Fig. 2 SEM images of NPC before and after adsorption of TC

元素分析结果表明,NPC主要由82.16%的C原子、6.72%的N原子和11.12%的O原子组成。对XPS高分辨图谱的分峰拟合,由图3(a)~图3(c)可以看出,吸附前NPC中C1s结合能为284.80、286.53和288.83 eV的峰分别对应C=C/C—C、C—O/C—N和—C=O<sup>[16]</sup>。O1s结合能为532.13和533.50 eV的峰<sup>[17]</sup>对应C—O和C=O; N1s结合能为397.75、399.91、401.01和403.33 eV的峰对应吡啶氮(N-6)、吡咯氮(N-5)、石墨氮(N-Q)和含氧吡啶氮(N-X)<sup>[18]</sup>,其中吡啶氮和吡咯氮在各种氮构型中的总氮占比为87.56%。碳网络中的吡啶氮和吡咯氮被认为是活性氮,它们具有强亲和力和结合力,能高效捕捉溶液的离子,增强电吸附性能<sup>[19]</sup>。由吸附前后的结合能对比结果可以看出,NPC吸附TC后,吡啶氮和吡咯氮的含量降低了13%,且C=C/C—C、C—O/C—N、C—O、吡咯氮和吡啶氮等的结合能位置及相对含量均发生变化,说明这些含氧和含氮官能团参与了NPC对TC的吸附过程。

由图3(d)的红外光谱分析图也可以看出,NPC表面基团主要有—OH(3 425 cm<sup>-1</sup>和1 106 cm<sup>-1</sup>)、C—H(2 918 cm<sup>-1</sup>),—COOH和C=O(1 604 cm<sup>-1</sup>)等。吸附后,—OH的吸收峰偏移至3 412 cm<sup>-1</sup>和1 092 cm<sup>-1</sup>处,且峰形变宽,这可能是NPC的—OH与TC分子中带有孤对电子的O、N发生氢键作用所致<sup>[20]</sup>。—COOH和C=O吸收峰则向高频区发生了明显的移动,说明NPC表面对四环素发生明显的吸附,与XPS分析结果一致。

图4为NPC的氮气吸附解吸曲线和孔径分布曲线。由图4(a)可知,NPC的曲线呈I/IV型,即高压处存在回滞环。由图4(b)可以看出,NPC存在丰富的介孔和微孔结构。基于BET模型计算的

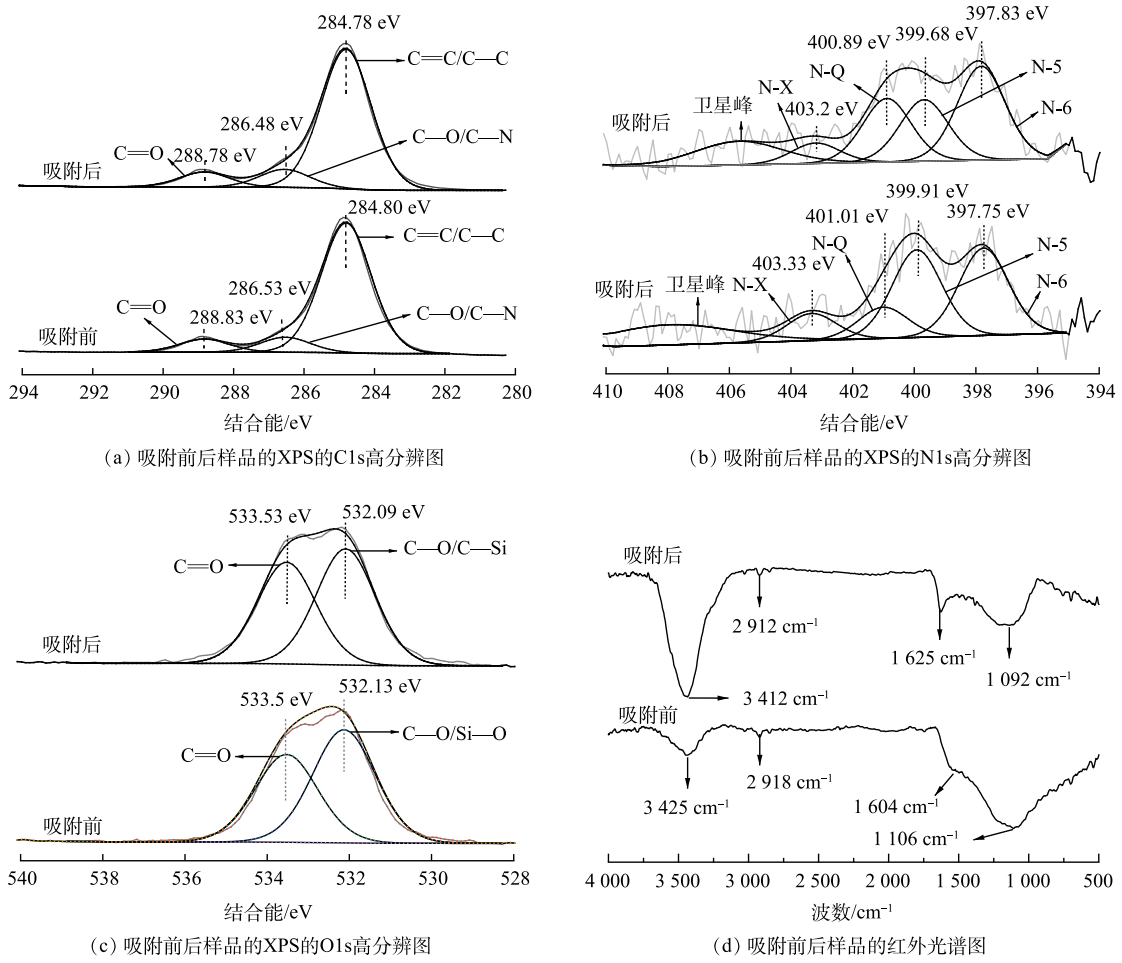


图 3 NPC 吸附 TC 前后的 XPS 和 FT-IR 分析

Fig. 3 XPS and FT-IR spectra of NPC before and after adsorption of TC

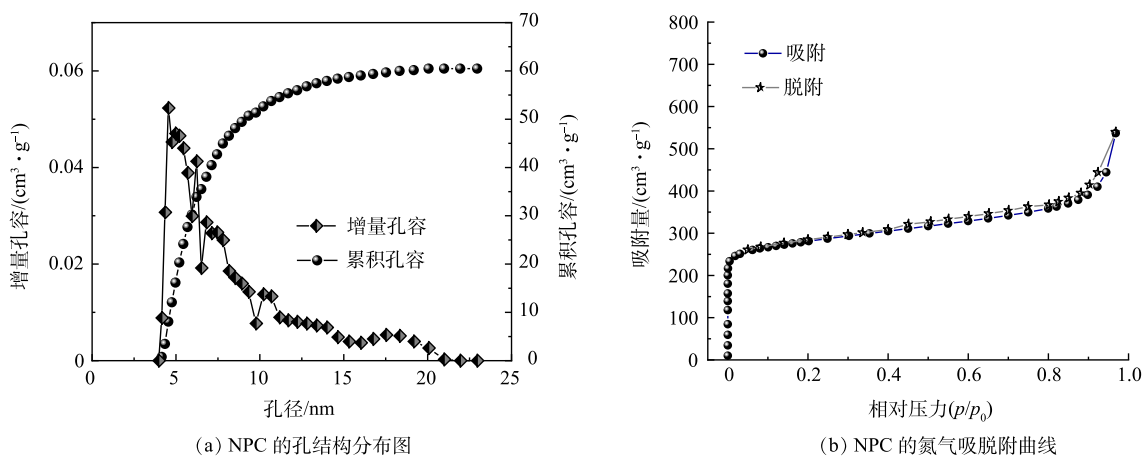


图 4 NPC 的氮气吸脱附曲线和孔结构分析

Fig. 4  $N_2$  adsorption-desorption isotherm and pore size distribution diagram of NPC

比表面积  $S_{BET}$  为  $678.88 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 总孔容  $V_T$  为  $0.58 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均孔径  $D_{av}$  为  $4.68 \text{ nm}$ 。由此可知, NPC 拥有发达的介孔和微孔, 可为污染物的去除提供丰富的吸附位点。

### 2.3 NPC 电吸附性能与机制分析

动力学参数对于阐明电吸附限速步骤的吸附机理至关重要。为了获得动力学参数，以  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  在  $100 \text{ mL}$  体积、 $298 \text{ K}$  恒温环境下测试了 NPC 电极对 TC 的吸附量。在不同 TC 质量浓度下，NPC 电吸附容量随时间的变化如图 5(a) 所示。吸附初期，尽管 TC 的质量浓度不同，但是电吸附容量在吸附初始阶段的增长均非常迅速，说明 TC 被 NPC 电极表面的活性位点快速捕获并牢牢吸

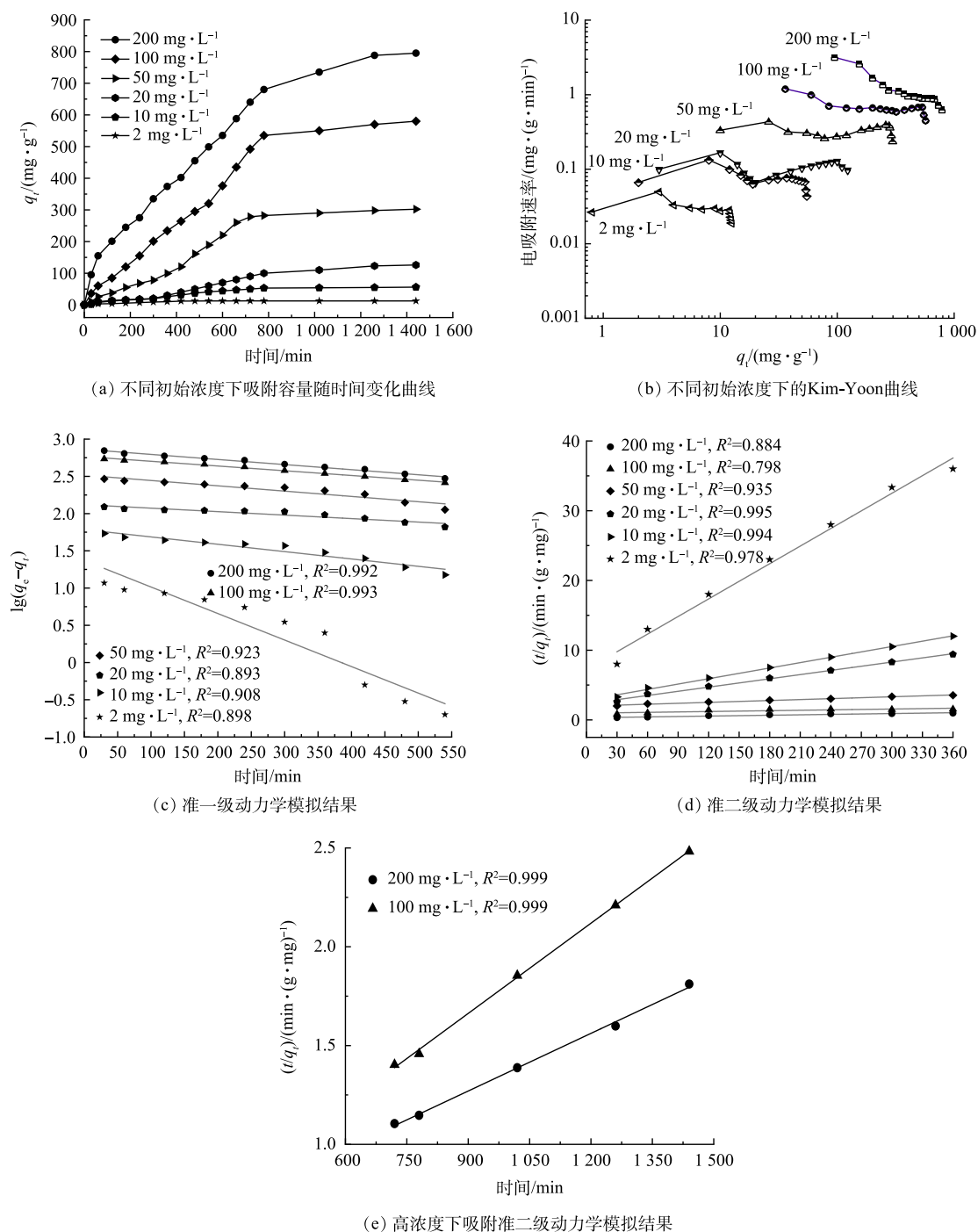


图 5 NPC 对不同初始浓度 TC 的吸附容量及其 Kim-Yoon 曲线、动力学模拟结果

Fig. 5 TC adsorption on NPC at various concentrations and Kim-Yoon plots of different electrode, pseudo- first-order kinetics, pseudo-second-order kinetics fitting curves

附。随着电吸附时间的增加, TC 已经占据了电极的大部分吸附活性位点, 电吸附速率缓慢降低直到平衡。吸附饱和的时间因 TC 溶液的浓度不同而不同, 在初始质量浓度为  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, NPC 电极分别需要 40 min 和 720 min 达到吸附饱和, 电吸附容量为分别为  $11.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $596.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由图 5(b) 可以看出, 随着 TC 初始质量浓度的增加, NPC 电极的电吸附容量和电吸附速率 (SER) 向增大的方向移动, 表明 NPC 具有优越的电吸附 TC 性能。值得一提的是: NPC 在  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 TC 溶液中自吸附 24 h 后的吸附量为  $350.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 而使用 CDI 技术后, 同等条件下 NPC 电极吸附 TC 量可达到  $854.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 是传统自吸附的 2.4 倍。这表明 CDI 技术极大地提高了 NPC 电极对 TC 的吸附效率。

此外, 利用动力学模型对 TC 在 NPC 电极上电吸附的主要影响因素进行了分析。如图 5(c) 和 5(d) 所示, 在低 TC 初始质量浓度 ( $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 时, NPC 电极的吸附行为更符合准二级 (PSO) 模型的吸附动力学。但在高 TC 初始质量浓度 ( $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 时, NPC 电极的吸附行为可分为 2 个阶段: 初始电吸附阶段 (0~500 min), TC 的吸附动力学符合准一级 (PFO) 模型; 第 2 吸附阶段 (600~1 680 min), 由于电吸附后期 TC 质量浓度较低, TC 的吸附动力学符合 PSO 模型 (图 5(e))。总体而言, TC 的电吸附行为在高浓度时符合 PFO 动力学, 而在低浓度时则转变为 PSO 动力学, 这可能是 CDI 技术电吸附有机污染物的一种独特现象。

采用 Langmuir, Freundlich 和 Temkin 模型对 NPC 样品在不同平衡质量浓度下 TC 的吸附等温线进行非线性拟合。由图 6(a) 可知, Langmuir 模型 ( $R_L = 0.999$ ) 和 Freundlich 模型 ( $R_F = 0.995$ ) 均能较好地拟合四环素在 NPC 上的等温吸附线。这表明, NPC 对 TC 的电吸附机理较复杂, 主要归因于 NPC 优异的表面性质及表面官能团的作用。Freundlich 模型的  $1/n$  值小于 1, 表明 NPC 对四环素的吸附过程为优惠吸附<sup>[21-22]</sup>。Langmuir 模型模拟的最大吸附容量远远高于先前报道的相同类型的碳基吸附剂<sup>[3]</sup>。这表明基于 CDI 技术的 NPC 电吸附在实际应用中具有更大的优势。此外, 由图 6(b) 可知, Temkin 模型 ( $R_T = 0.998$ ) 拟合效果较好, 表明吸附过程存在强静电作用或离子交换作用<sup>[23]</sup>。

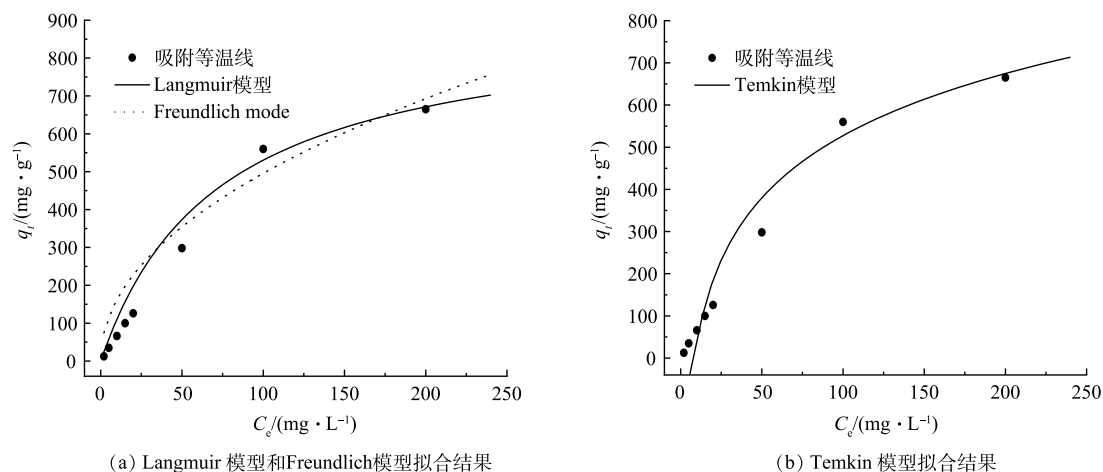
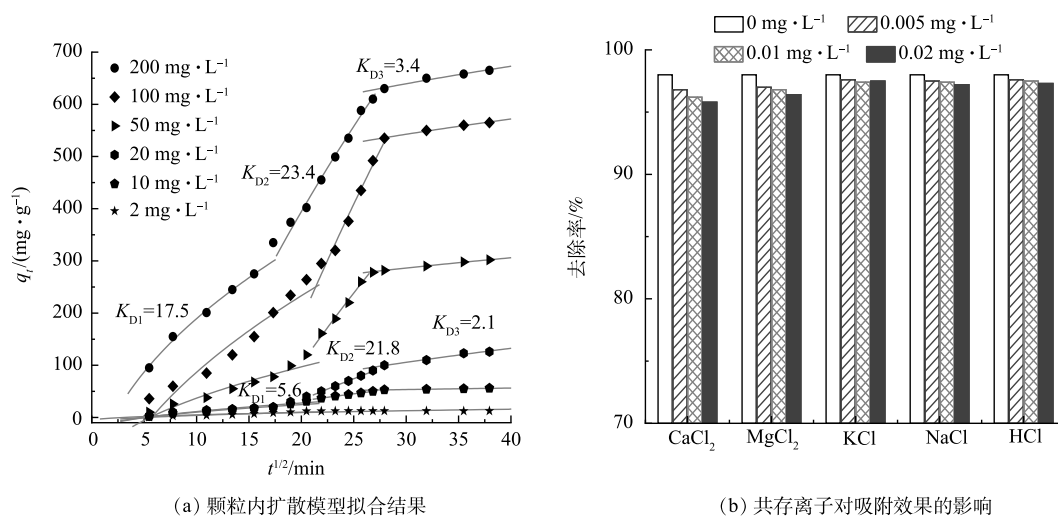


图 6 吸附等温线拟合结果

Fig. 6 Isothermal fitting curve

颗粒内扩散模型拟合结果如图 7(a) 所示, 可以看出, 不同 TC 初始质量浓度下, NPC 对 TC 的吸附均可分为 3 个阶段。由于 NPC 在不同初始 TC 质量浓度下的颗粒内扩散模型模拟结果相似, 故图 7(a) 中仅列出  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的拟合数据。第 1 阶段为膜扩散过程,  $K_{D1}$  较大, 表明在电场作用与浓差驱动力协同作用下四环素快速扩散到 NPC 碳边界层; 第 2 阶段为颗粒内大孔扩散过程,  $K_{D2}$  明显增大, 且与传统吸附模式相比要大很多, 可能是因为近表面处碳网络的高导电作用





(a) 颗粒内扩散模型拟合结果

(b) 共存离子对吸附效果的影响

图7 颗粒内扩散模型和共存离子对吸附效果的影响

Fig. 7 Intraparticle diffusion model and the effect of different ions on adsorption of TC

和活性位点的高吸附效率,进一步增强了电极的吸附效率;第3阶段为颗粒内中孔和微孔扩散过程,传质阻力增大,导致吸附速率下降,且 $K_{D3}$ 最小,表明此过程为控速步骤。但第2阶段和第3阶段拟合曲线均不通过坐标原点,表明颗粒内扩散不是唯一的控速步骤,吸附过程较为复杂<sup>[24]</sup>。NPC吸附四环素的速率可能由表面吸附、膜扩散和颗粒内扩散共同控制。

为进一步验证吸附过程的静电吸附作用,针对实际水体中有机污染物和无机金属离子的复杂性,研究了不同离子,尤其是硬度离子(0.005、0.01、0.02  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯化钙、氯化镁、氯化钠和氯化钾溶液)与100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的TC共存时,NPC电极的电吸附容量。在CDI充放电循环步骤,即吸附和解吸过程中,在电位诱导过程中电负性TC或 $\text{Cl}^-$ 和正电性金属离子( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ )将分别储存在相对的带电电极侧,从而去除水中的离子污染物,达到净水的目的;当去除电压时,吸附的离子可以释放到溶液中,实现CDI电极的再生。如图7(b)所示,在不同离子共存的水体中,NPC对TC的去除率均略有下降,可能是共存离子 $\text{Cl}^-$ 在阳极上与TC的竞争吸附所致,共存的离子可通过屏蔽效应改变吸附质-吸附剂之间的静电作用,从而影响TC的吸附。

#### 2.4 水体环境对NPC吸附性能与吸附机制的影响

长期摄入自然水体中最常见的几种离子,包括 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 等,会损害人体健康,尤其是 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 硬度离子会增加肾脏或肝胆疾病的发病率。因此,去除水中多余的有害离子是至关重要的。使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)测定处理液中残留金属离子的浓度,发现采用CDI技术电吸附水体中四环素的同时,可以在对电极同步去除这些阳离子<sup>[25-26]</sup>。图8(a)展示了4种离子的吸附容量和离子半径,金属离子共存时的优先离子吸附顺序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ ,且 $\text{Ca}^{2+}$ 的电吸附容量(7.58  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )高于 $\text{Mg}^{2+}$ 离子的电吸附容量(3.08  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )。HOU等<sup>[27]</sup>认为,对于价态相同的离子,较大的水合半径将导致较高的双电极层重叠,导致离子在电极的介孔结构中的扩散受到强烈限制。因此,较小的 $\text{Ca}^{2+}$ 离子在电吸附过程中表现出比 $\text{Mg}^{2+}$ 更好的亲和力。在不同电荷的 $\text{Na}^+$ (单价阳离子)和 $\text{Ca}^{2+}$ (多价阳离子)之间的比较发现,NPC电极更优先吸附高价阳离子 $\text{Ca}^{2+}$ 。这是因为高电荷离子会与带电表面产生强烈的库仑相互吸引作用,并有利于电极材料选择性地吸附高价离子<sup>[28]</sup>。上述结果证明,由于电吸附过程中的静电力比自吸附的静电力更强,高价和较小水合半径的离子更容易被吸收,而且离子价态对电吸附的影响远大于水合半径的影响。

为研究NPC在2种水体中(LW和SW)对TC的吸附性能,在TC初始质量浓度为10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,探索NPC电极对TC的吸附-解吸循环再生性能,吸附效果如图8(b)所示。可以看出,第

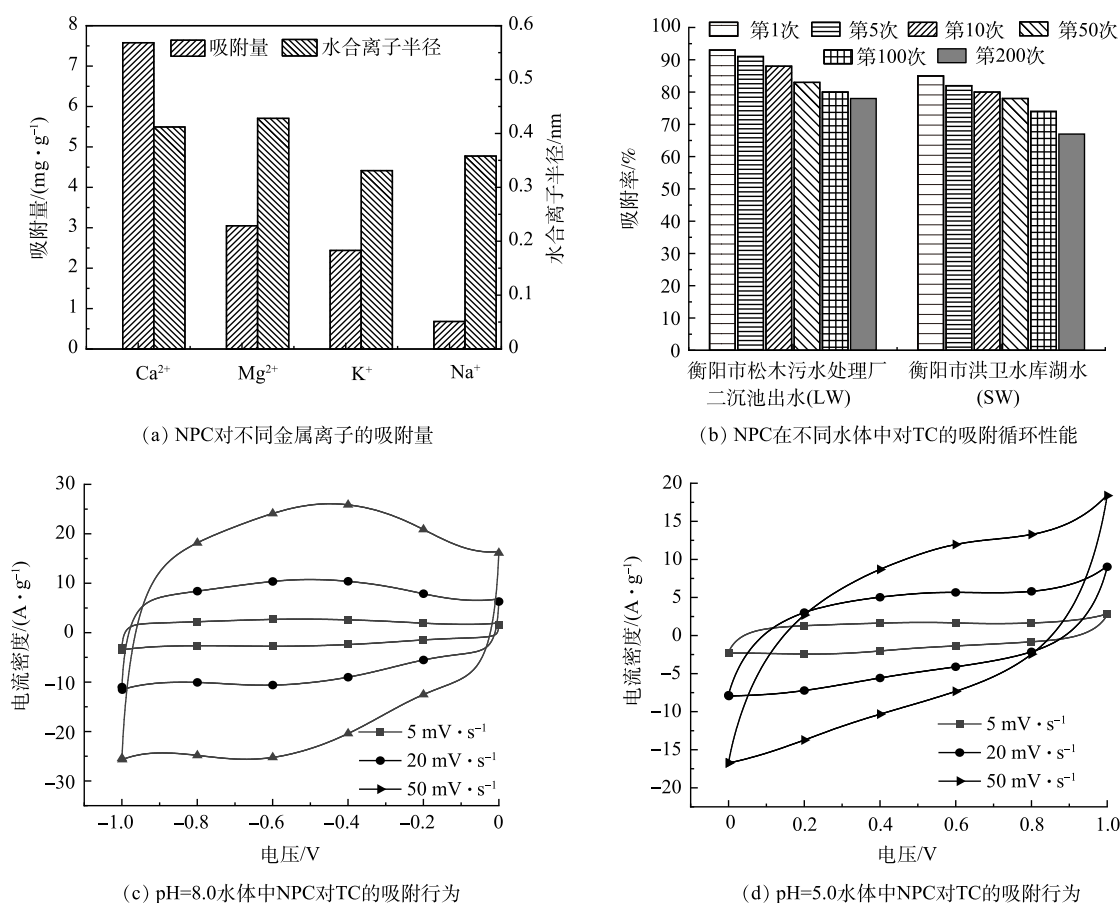


图8 不同水体环境中NPC电极对吸附行为

Fig. 8 Adsorption behavior of NPC electrodes in different aquatic environments.

1次电吸附后, TC的吸附率分别为92.8%和87.6%。这表明NPC能够有效去除实际水体中TC的残留。在SW水体中的吸附率低于LW。这可能是污水中部分溶解性有机物吸附在NPC表面, 与TC分子之间竞争碳表面的吸附位点导致的。在第200次的吸附-解吸循环再生后, 吸附率略有下降, 但仍能达到78.2%和67.5%, 表明基于CDI技术的NPC电极具有良好的再生性能。

为研究不同酸碱值水体环境中TC的电吸附过程, 在TC初始质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 探索不同pH条件下NPC电极对TC的去除率。由图8(c)循环伏安曲线(CV)可以看出, 在pH=8时, 电极的CV曲线呈准矩形, 且有明显的氧化还原峰, 表明此过程既存在双电层吸附(物理吸附)也存在化学吸附。这可能是因为, pH>7.7时, 在去质子化反应中, TC分子中的三羰基体系和酚二酮部分倾向于失去质子, 导致形成 $\text{TCH}^-$ 或 $\text{TC}^{2-}$ <sup>[29]</sup>, 使TC分子呈现电负性, 可与CDI电极上的NPC产生强烈的吸附作用。图8(d)为pH=5时的水体CV曲线。可以看出, 酸性环境下的CV曲线积分面积小于碱性环境下的, 且无明显氧化还原峰。原因可能是, pH为3.3~7.7时, TC分子以 $\text{TCH}^{2+}$  2种离子形式存在, 较难被表面带正电荷的NPC活性位点吸附, 吸附过程以双电层吸附(物理吸附)为主。天然水的pH通常为6.5~8.5, TC分子在水中呈电负性<sup>[11]</sup>, 因此, 基于电容去离子技术, NPC对TC分子可进行物理吸附和化学吸附协同作用, 吸附效率高。

### 3 结论

1) 基于绿色、简便法制备的手风琴状聚酰亚胺基多孔碳NPC, 具有高活性氮含量和发达的介孔结构, 这些结构特点有助于提升NPC电吸附四环素的性能, 并同步去除水体中的硬度离子。

2) 将 NPC 电极组装成 CDI 器件进行电吸附 TC 实验, 结果表明, NPC 电吸附 TC 的吸附容量高达  $854.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 是传统自吸附的 2.4 倍 ( $350.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )。

3) 稳定的层次结构与高导电网络结构, 协同增强了 NPC 电极的吸附稳定性、再生性和循环稳定性, 使其在自然水体中 200 次吸-脱附后, 吸附容量仍可保持 78% 以上。

4) 表征分析与模拟计算结果表明, NPC 的电吸附过程包含物理吸附和化学吸附, 在孔隙扩散、化学吸附与双电层吸附多种机制协同作用下, 实现了对 TC 和硬度离子的高效去除。

5) NPC 在不同水体中均表现出高效的 TC 吸附性能和同步去除水体中硬度离子的能力, 在处理复杂水体污染领域具有广泛的应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] DANNER M C, ROBERTSON A, BEHREND S V, et al. Antibiotic pollution in surface fresh waters: Occurrence and effects[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 664: 793-804.
- [2] 蒋海燕, 段毅, 刘宇琪, 等. 煅烧高岭土活化过一硫酸盐去除废水中的四环素[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(9): 2494-2505.
- [3] SUN N, ZHOU H, ZHANG H, et al. Synchronous removal of tetracycline and water hardness ions by capacitive deionization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 316: 128251.
- [4] HU F, LUO W, LIU C, et al. Fabrication of graphitic carbon nitride functionalized P-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for the removal of tetracycline under visible light: Optimization, degradation pathways and mechanism evaluation[J]. *Chemosphere*, 2021, 274: 129783.
- [5] 韩歆宇, 刘志, 王琪, 等. 共价三嗪多孔聚合材料对水中四环素的吸附行为及其机理[J]. *环境化学*, 2022, 41(9): 2995-3002.
- [6] AHN M K, CHILAKALA R, HAN C, et al. Removal of hardness from water samples by a carbonation process with a closed pressure reactor[J]. *Water*, 2018, 10(54): w10010054.
- [7] LIU Y, NIU Q, ZHU J, et al. Efficient and green water softening by integrating electrochemically accelerated precipitation and microfiltration with membrane cleaning by periodically anodic polarization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 449: 137832.
- [8] GABRIELLI C, MAURIN G, FRANCO-CHAUSSEON H, et al. Electrochemical water softening: Principle and application[J]. *Desalination*, 2006, 201(1): 150-163.
- [9] WERNER J J, ARNOLD W A, MCNEILL K. Water hardness as a photochemical parameter: Tetracycline photolysis as a function of calcium concentration, magnesium concentration, and pH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7236-7241.
- [10] LIU T, SERRANO J, ELLIOTT J, et al. Exceptional capacitive deionization rate and capacity by block copolymer-based porous carbon fibers[J]. *Science Advances*, 2020, 6(16): eaaz0906.
- [11] JIN J, YANG Z, XIONG W, et al. Cu and Co nanoparticles co-doped MIL-101 as a novel adsorbent for efficient removal of tetracycline from aqueous solutions[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 408-418.
- [12] 刘子龙, 侯晓楠, 郭丰志, 等. 金属盐对阴离子表面活性剂紫外吸收特性的影响[J]. *应用化工*, 2022, 51(5): 1330-1334.
- [13] 刘总堂, 邵江, 李艳, 等. 碱改性小麦秸秆生物炭对水中四环素的吸附性能[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(8): 3736-3743.
- [14] JIN J, SUN K, WANG Z, et al. Effects of chemical oxidation on phenanthrene sorption by grass- and manure-derived biochars[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 598: 789-796.
- [15] 王刚, 车小平, 汪仕勇, 等. 水溶性带电聚合物黏结剂修饰炭电极用于增强电容去离子性能[J]. *化工学报*, 2022, 73(4): 1763-1771.
- [16] XIAO J, HU R, CHEN G. Micro-nano-engineered nitrogenous bone biochar developed with a ball-milling technique for high-efficiency removal of aquatic Cd(II), Cu(II) and Pb(II)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 387: 121980.
- [17] LIN T, CHEN I W, LIU F, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage[J]. *Science*, 2015, 350(6267): 1508-1513.
- [18] YANG M, ZHOU Z. Recent breakthroughs in supercapacitors boosted by nitrogen-rich porous carbon materials[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(8): 1600408.
- [19] YANG H B, MIAO J, HUNG S F, et al. Identification of catalytic sites for oxygen reduction and oxygen evolution in N-doped graphene materials: Development of highly efficient metal-free bifunctional electrocatalyst[J]. *Science Advances*, 2016, 2(4): e1501122.
- [20] 魏红, 史刘敏, 钮金芬, 等. 荞麦皮生物炭对奥硝唑的吸附研究[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(11): 12-24.
- [21] WANG T, XUE L, LIU Y, et al. N self-doped hierarchically porous carbon derived from biomass as an efficient adsorbent for the removal of tetracycline antibiotics[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 822: 153567.
- [22] 智丹, 王建兵, 周云惠, 等. 钛基锡阳极电化学氧化去除水中的四环素[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(1): 57-64.
- [23] 占鹏, 胡锋平, 朱建华, 等. Fe-Cu/N共掺杂的ZIFs衍生材料活化过硫酸盐降解四环素[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(3): 187-196.

- [24] ALTUN T, ECEVIT H, KAR Y, et al. Adsorption of Cr(VI) onto cross-linked chitosan-almond shell biochars: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies[J]. *Journal of Analytical Science and Technology*, 2021, 12(1): 38.
- [25] NIE P, HU B, SHANG X, et al. Highly efficient water softening by mordenite modified cathode in asymmetric capacitive deionization[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250: 117240.
- [26] ZHI S L, ZHANG K Q. Hardness removal by a novel electrochemical method[J]. *Desalination*, 2016, 381: 8-14.
- [27] HOU C H, HUANG C Y. A comparative study of electrosorption (责任编辑: 郑晓梅, 曲娜)
- selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization[J]. *Desalination*, 2013, 314: 124-129.
- [28] HOU C H, TABOADA-SERRANO P, YIACOUMI S, et al. Electrosorption selectivity of ions from mixtures of electrolytes inside nanopores[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, 129(22): 224703.
- [29] MARTINS A C, PEZOTI O, CAZETTA A L, et al. Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260: 291-299.

## Highly effective removal of tetracycline and water hardness ions by the CDI technology with nitrogen-doped porous carbon electrode

MEI Yupeng<sup>1</sup>, LI Yanhua<sup>1,2,\*</sup>, XIAO He<sup>1</sup>, XIAO Yu<sup>1</sup>, LUO Meijuan<sup>1</sup>, TANG Liwei<sup>1</sup>

1. School of Materials Science and Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China; 2. Hunan Shunlong New Energy Technology Co. Ltd., Hengyang 421002, China

\*Corresponding author, E-mail: liyanhua87@hnu.edu.cn

**Abstract** To solve the complex environmental pollution problem caused by the coexistence of excess tetracycline (TC) and water hardness ions ( $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ ) in water bodies, nitrogen-containing monomers were polymerized into accordion-like carbon precursors by the dispersion polymerization method, and then they were carbonized and nitrogen-doped porous carbon (NPC) was prepared accordingly. The ability of NPC electrode to remove TC and water hardness ions simultaneously under different water bodies, pHs and initial concentrations was investigated by capacitive deionization technique. The results showed that the Langmuir, Freundlich and Temkin models were used to fit the adsorption isotherms for the electroadsorption of TC on NPC samples, respectively, and it was found that the electroadsorption process contained the mechanisms of chemisorption, strong electrostatic adsorption and physical adsorption, and the adsorption process was complex; the unique accordion-like hierarchical structure of NPC resulted in the electroadsorption capacity of NPC to TC as high as  $854.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , which is 2.4 times higher than that of conventional self-adsorption ( $350.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). The stable hierarchical structure and high conductive carbon network structure synergistically enhanced the adsorption stability, regeneration and cycling stability of NPC electrode, so that its adsorption capacity could still be maintained at higher than 78% after 200 times of adsorption-desorption in natural water bodies. In conclusion, the nitrogen-doped porous carbon electrode based on CDI technology can effectively and simultaneously remove tetracycline and hardness ions from water bodies. The results of this study can provide an important reference for the treatment of complex water pollution.

**Keywords** tetracycline; water hardness ions; N-doped; accordion-like; hierarchically porous carbon