崔香梅,李可昕,董明哲,等.造粒的氮掺杂碳纳米管基吸附剂对卤水中硼的吸附行为与机理[J].盐湖研究,2024,32(4):52-58.
Cui X M, Li K X, Dong M Z, et al. Adsorption behavior and mechanism of nitrogen-doped carbon nanotube-based adsorbents for boron in brine[J]. Journal of Salt Lake Research, 2024, 32(4): 52-58.
DOI:10.3724/j.yhyj.2024022

造粒的氮掺杂碳纳米管基吸附剂对卤水中硼的吸附行为与机理

崔香梅[1],李可昕[2,3],董明哲[2,3],潘彤彤[1],李旭日[1],叶秀深[2,3],罗清龙[2,3*]

(1.青海大学化工学院,青海 西宁 810016;2.中国科学院青海盐湖研究所,中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,青海 西宁 810008;3.青海省盐湖资源化学重点实验室,青海 西宁 810008)

摘 要:盐湖卤水中硼资源丰富,存在形式复杂多样,分离和回收硼的意义重大。基于N掺杂强静电与多羟基协同作用能够有效提高硼阴离子的分离机制,设计以水合肼为N源,多羟基的一维纳米材料碳纳米管(CNTs)为多羟基络合基,采用简单的一锅水热法合成了N掺杂的碳纳米管硼吸附材料(N-CNTs)。此外,以改性的聚丙烯腈为造粒剂,经造粒后,最大硼吸附容量为20.45 mg/g,特别在低浓度硼的分离中表现出优异的性能,这使N-CNTs成为硼的高效吸附材料。吸附机理为一维碳纳米管和改性聚丙烯腈的高比表面积上多羟基与N掺杂位置发生强静电协同增强络合吸附。硼吸附过程符合朗格缪尔吸附等温模型和准二阶动力学模型,在高浓盐多离子溶液中表现出优异的选择性硼吸附性能。该吸附剂在东台吉乃尔盐湖卤水中硼的吸附容量达18.92 ±1 mg/g,该技术在盐湖卤水及水处理行业具有较高的应用潜力。

关键词:盐湖卤水;吸附法;碳纳米管;硼;聚丙烯腈

中图分类号:TQ424、TD983 **文献标志码:**A **文章编号:**1008-858X(2024)04-0052-07

硼是自然界中一种天然存在的元素,在水溶液中以硼酸或硼酸盐的形式存在,根据硼的浓度不同,其存在形式也不同,在25 mmol/L以下的硼溶液中,硼的存在形式主要为$B(OH)_3$和$B(OH)_4^-$,当硼浓度大于25 mmol/L时硼的存在形式主要为$B(OH)_3$、$B(OH)_4^-$和聚硼酸盐($B_3O_3(OH)_4^-$、$B_5O_6(OH)_4^-$、$B_4O_5(OH)_4^{2-}$、$B_3O_3(OH)_5^{2-}$等),由于其存在形式复杂多样,因此对硼的分离具有一定的挑战[1,2]。高的硼浓度有利于工业化分离,但是水溶液中如果硼浓度过高,会造成环境风险,当它过量存在于饮用水中,会对健康造成危害,世界卫生组织建议最大允许的硼质量浓度为2.4 mg/L[3]。而在盐湖化工行业,如果高端产品硼含量过高同样也会导致产品的缺陷。因此,硼的分离和提取对于环境保护和资源化利用极其重要。

盐湖硼资源丰富,主要分布在玻利维亚、阿根廷、中国等,在我国主要分布在青藏地区。盐湖卤水中含有大量的锂、硼、钠、钾、镁、铷、铯、溴等资源,是核工业、能源、化工等领域重要的关键材料[4]。其中硼及其化合物是重要的化工原料,应用十分广泛,当前用途已经超过300种,日用百货和医疗是其最主要的用途,约占世界硼消费量的3/4。此外一些特殊工业品的生产加剧了硼的需求[5]。因此,综合开发盐湖卤水中的硼资源极其重要。

目前盐湖分离硼的方法有化学沉淀法、萃取法、结晶法、浮选法、吸附法等,这些方法各有优势和不足[6]。其中吸附法适用于生态环境脆弱、人迹罕至、交通不便和工业基础落后的高原,其具有绿色、环保和高效的特点。目前吸附法所使用的吸附剂种类主要分为无机和有机两大类[7]。其中无机吸附剂主要为MgO、CaO、珍珠岩、Al/Mg-LDHs、Li/Al-LDHs、$Ni(OH)_2$、N-GOs等[8-10],有机吸附剂主要以葡甲胺、环氧丙醇、葡萄糖等为络合功能基团,以高分子(纤维素、嵌段共聚物、共聚物等)、金属有机框架材料、共价有机骨架材料、有机硅等为载体的材料[11-14]。其中无机吸附剂具有吸附容量高、溶损高、工艺简单、成本低廉的特点,有机吸附剂的吸附容量较无机吸

收稿日期:2023-04-15;**修回日期:**2023-05-06
基金项目:青海省应用基础研究计划项目(2019-ZJ-7044);青海省"昆仑英才·高端创新创业人才"计划
作者简介:崔香梅(1980-),女,博士,副教授,主要从事盐湖化学化工基础研究工作。Email:cuixiangmei1208@163.com。
通信作者:罗清龙(1992-),男,博士,助理研究员,主要从事盐湖资源综合利用研究工作。Email:luoql@isl.ac.cn。

附剂低、成本较高、合成工艺复杂、溶损低。根据前期研究发现,吸附是发生在表面单层吸附的行为较多,以及吸附剂在宽pH(2~14)范围内若能带正电(pH_{PZC}>0),则吸附剂的吸附容量可保持在很高的水平。为此针对目前无机吸附剂的优点和缺点设计和构筑高比表面积的一维纳米材料,能够有效提高吸附容量。碳纳米管作为一维纳米材料,具有重量轻,六边形结构连接完美,较大特征表面、趋于完美的中空或镂空结构以及高的质量密度等优异性能,在分离科学领域显现出优越性。因此,采用耐酸碱的碳纳米管构筑新型硼吸附剂具有重要意义。聚丙烯腈具有良好的耐候性、耐日晒性、耐酸、耐碱,易于加工纺丝,结构容易修饰并且具有良好的亲水性等优点,成为很多吸附剂的主体材料和造粒剂。

本文报道了一种新型的简单的除硼材料—氮掺杂碳纳米管(N-CNTs),通过N的正电属性,在静电作用下,硼与N-GO形成络合物,且在聚丙烯腈造粒剂的协同络合作用下,有效回收盐湖卤水中的硼。考察造粒的N-CNTs的结构和性能,并研究其在东台吉乃尔盐湖卤水中的吸附性能。结果表明该吸附剂的吸附容量达18.92±1 mg/g,这种制备简便且高效的吸附剂对盐湖硼分离工业具有重要意义。

1　实验部分

1.1　实验试剂和仪器

实验试剂有碳纳米管(CNTs,NC7000,比利时Nanocyl S.A.公司)、聚丙烯腈(PAN,$PAN_{MW=150000}$,上海麦克林生化科技有限公司)、乙二胺(EDA,AR,国药化学试剂有限公司)、环氧丙醇(PG,AR,上海麦克林生化科技有限公司)、硼酸(H_3BO_3,AR,国药化学试剂有限公司)、无水硫酸镁($MgSO_4$,AR,国药化学试剂有限公司),氯化钠(NaCl,AR,国药化学试剂有限公司),无水氯化钙($CaCl_2$,AR,国药化学试剂有限公司),水合肼($N_2H_4·H_2O$,AR,国药化学试剂有限公司),氯化钾(KCl,AR,国药化学试剂有限公司),无水乙醇(C_2H_5OH,AR,上海麦克林生化科技有限公司),实验用水。

吸附剂的表征采用SEM(5600V,JEOL,2KV)、XRD(D8 AdvancePANalytical X'Pert Pro,Cu Ka radiation)、FT-IR(VERTEX 70,Bruker)等方法,在常规测试条件下进行形貌、结构及成分分析表征。

1.2　吸附剂的制备

将2 mL水合肼溶于50 mL的去离子水中,然后加入3 g CNTs,转移到100 mL的反应釜中,然后置于120 ℃下反应12 h,待反应结束之后过滤干燥,得到N掺杂的碳纳米管(N-CNTs)。

取10 g PAN,溶于50 mL的N-甲基吡咯烷酮,加入3 g N-CNTs,搅拌均匀后,匀速滴入去离子水中,然后置换三次,得到造粒的N-CNTs,记为N-CNTs-PAN,继续加入50 mL去离子水和5 mL乙二胺,60 ℃下加热振荡5 h,待反应结束后过滤,得到乙二胺改性的粒状N-CNTs。

再次加入50 mL的去离子水和5 mL的环氧丙醇,60 ℃下加热振荡6 h,待反应结束后过滤,得到多元醇改性的、造粒的N-CNTs硼吸附剂,记为N-CNTs-PAN-PG。其中合成路线如图1所示。

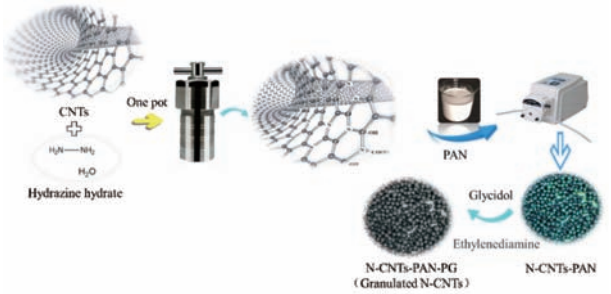


图1　硼吸附剂的合成路线图

Fig. 1　Synthesis of boron adsorbents

1.3　吸附实验

pH值影响实验:配制浓度为500 mg/L的硼溶液,利用HCl和NaOH溶液分别调节pH值至4、5、6、7、8、9、10。分别取50 mL不同pH值的溶液放入装有2 g吸附剂的塑料瓶中,密封好后放入恒温水浴振荡器中(25 ℃、200 r/min)振荡24 h,取上清液稀释定容后,用ICP-OES分析各样品的平衡浓度C_e(吸光度计算),计算平衡吸附量Q_e,以Q_e对pH值作图可得到吸附剂的吸附量随pH值变化曲线。

等温吸附实验:分别配制浓度为20、50、100、300、500、1 000 mg/L的硼溶液,分别移取50 mL硼溶液于装有2 g吸附剂的50 mL离心管中,密封后放入恒温水浴振荡器中(25/35/45 ℃、200 r/min)振荡24 h,移取上清液稀释后用紫外可见分光光度计分析各样品的平衡浓度C_e,计算平衡吸附量Q_e,以Q_e对C_e作图得到吸附剂的吸附等温线。

吸附动力学实验:分别取6份2 g的吸附剂到离

心管中，加入 50 mL，500 mg/L 的硼酸溶液，密封后分别振荡 5、30、60、120、240、360、480 min，离心后取 1 mL 上清液，稀释后测试硼含量，以 t 时刻对应的吸附量 Q 对 t 作图，得到吸附剂的吸附动力学曲线。

盐湖离子干扰吸附实验：配制含有盐湖中常规无机盐离子的硼溶液，其中无机盐离子浓度是硼的三倍，以便研究共存离子对吸附剂的硼吸附性能。在装有 2 g 吸附剂的各离心试管中，分别加入 50 mL、500 mg/L 的含有无机盐离子的硼酸溶液，密封后置于恒温水浴振荡器中振荡 480 min，取上清液进行硼含量分析，得到离子影响下的硼吸附数据。

实际卤水吸附实验：取表 4 组成的东台吉乃尔盐湖卤水，分别取 6 份 2 g 的吸附剂到离心管中，加入 50 mL 卤水，密封后分别振荡 5、30、60、120、240、360 min，离心后取 1 mL 上清液稀释后测硼含量，以 t 时刻对应的吸附量 Q 对 t 作图，得到吸附剂的实际卤水吸附动力学曲线。

2 结果与讨论

2.1 表征

吸附剂及前驱体的红外光谱如图 2 所示。在 3 500 cm^{-1} 处的吸收峰为归因于氨基的拉伸振动。在 2 938 cm^{-1} 清楚地观察到 $-CH_3$ 和 $-CH_2-$ 的特征拉伸振动带，是造粒剂 PAN-PG 及 N-CNTs-PAN-PG 上多元醇的甲基和亚甲基的拉伸振动。在 3 425 cm^{-1} 处出现了更强和更宽的吸收峰，这是吸附剂的多元醇功能基团的醇羟基峰。因此，可确定环氧丙醇官能化的多元醇基团成功地接枝到了 PAN 造粒的 N-CNTs 上，以上结果证明吸附剂合成成功。

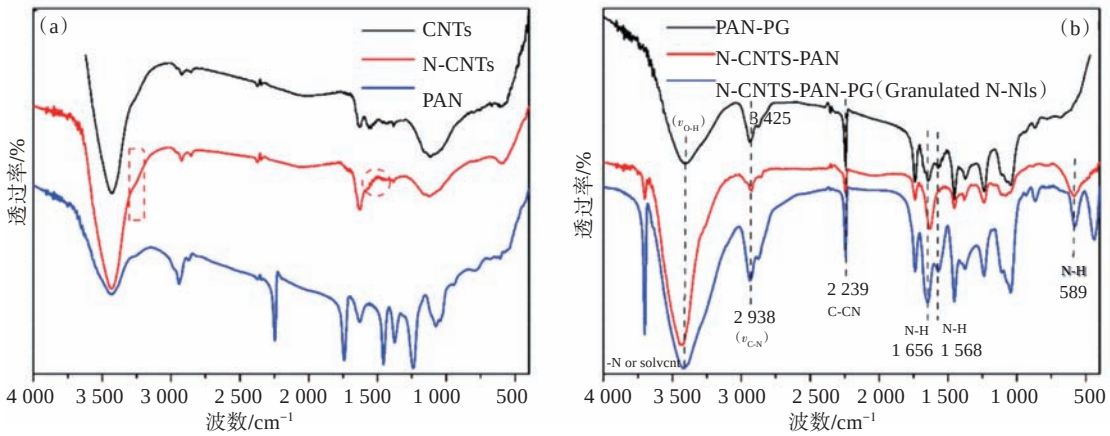


图 2 前驱体及吸附剂的红外分析

Fig. 2 The FT-IR spectra of precursors and adsorbent

图 3 为 N-CNTs、PAN-PG、N-CNTs-PAN 及 N-CNTs-PAN-PG 的 XRD 谱图，从 XRD 谱图可以看出，在 $2\theta = 26°$(002)、33° 和 44° 处有一个明显的峰，归因于碳纳米管的特征峰，在 $2\theta = 17°$ 处有一个明显的峰，归因于 PAN 的特征峰。此外，由于吸附剂是为聚合物造粒和改性的，所以这些宽峰表明吸附剂是无定形的。

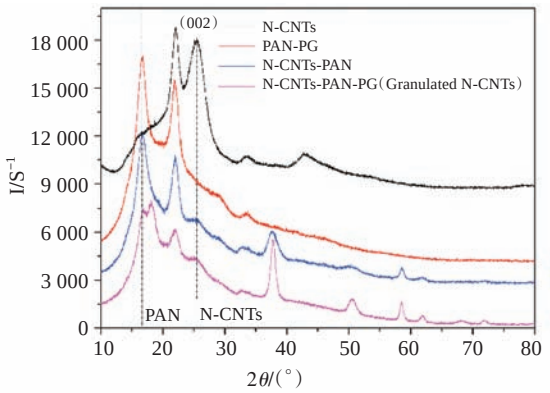


图 3 吸附剂的 XRD 分析

Fig.3 The XRD analysis of adsorbents

图 4a 为电子显微镜观察到的吸附剂造粒后的外观形貌图。从图 4b、c 和 d 可清楚地看到，吸附剂断面是粗糙且有褶皱的，N-CNTs 均匀分布在造粒剂里面，且 N-CNTs 与造粒剂均匀分布并形成三维网状结构。吸附剂粗糙的表面和多孔的结构非常适合于吸附应用。

2.2 吸附实验

根据文献发现，含有 N 元素的硼吸附剂能够在 N^+ 静电作用下提高和加快硼的吸附。此外，吸附剂表面含有羟基与羧基等功能基团时，在不同的酸碱溶液中会发生质子化和去质子化作用，这会导致吸

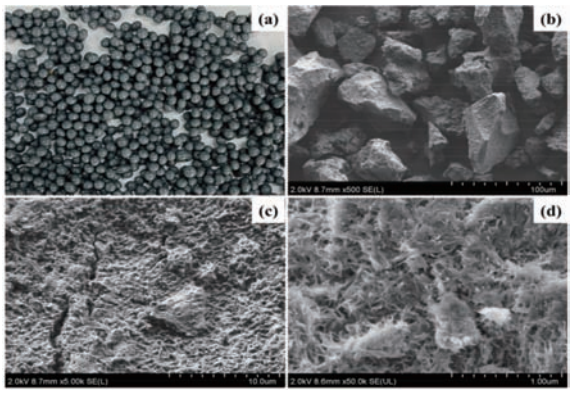


图4　吸附剂的外观形貌和SEM分析

Fig. 4　The appearance and SEM of adsorbent

附剂在不同酸碱下的吸附性能不同[5,8,15]。如图5所示,研究了吸附剂在pH = 4 ~ 10的不同硼溶液下的吸附能力。结果发现,吸附剂在pH =9时具有最佳吸附性能,弱碱性环境有利于吸附反应的进行。根据文献可知,硼溶液在不同pH值下存在形式不同,吸附剂所吸附的形态也不同。从图5可以看出,在pH=9的水溶液中,硼主要以五种形式(H_3BO_3,$B_3O_3(OH)_4^-$、$B_4O_5(OH)_4^{2-}$、$B(OH)_4^-$和$B_5O_6(OH)_4^-$)存在。因此,吸附剂上的多元醇、N-CNTs与硼的络合物形式增加,吸附容量也增加。硼酸是一种弱酸(p*K*a = 9.2)。当硼溶液呈酸性时,硼主要以H_3BO_3的形式存在;当溶液为中性时,硼主要以多硼酸盐的形式存在;当溶液为碱性时,硼的主要形式为$B(OH)_4^-$。当pH = 7.5 ~ 9.5时,H_3BO_3转化为$B(OH)_4^-$和聚阴离子物质,此时硼吸附剂可吸附的硼阴离子种类增多,吸附性能提高。当pH > 9时,硼基本转化为$B(OH)_4^-$,表明多元醇与带负电荷的$B(OH)_4^-$之间静电排斥作用增强,降低了吸附作用,导致吸附性能下降[16]。

硼酸在水中存在形式很多,低浓度和高浓度下

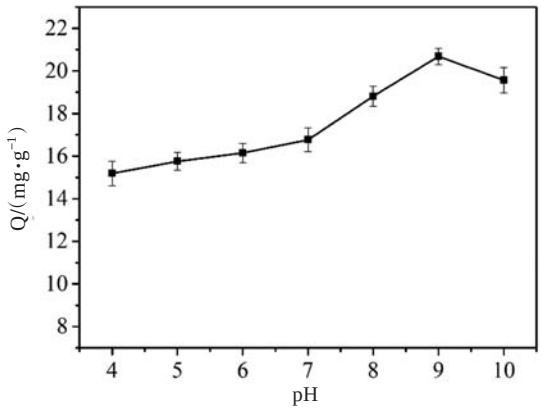


图5　吸附剂在不同pH溶液下的硼吸附特性

Fig. 5　The adsorbtion of adsorbents at different pH boron solution

的存在形式和含量也不同[17]。因此,研究不同硼浓度下吸附剂吸附硼的能力是十分必要的。在硼初始浓度为20 ~ 1 000 mg/L下研究了吸附剂对硼的吸附规律,如图6所示。随着硼初始浓度的增加,吸附容量增加,最终达到吸附平衡,这是因为吸附剂上多元醇/羟基的吸附位点被完全占据,达到吸附平衡,吸附剂的最大吸附量为19.67 ± 1 mg/g。表1总结了文献中报道的硼吸附性能与市售硼吸附树脂性能的比较数据,本文吸附剂的性能优于大多数吸附剂。为进一步研究吸附特性,采用Langmuir和Freundlich等温模型[17]拟合实验数据,拟合结果和常数列于表2中。Langmuir等温模型描述了吸附物表面的均质性和被吸附物-吸附剂系统之间的单层吸附,Freundlich等温线描述了表面的异质性和被吸附物的多层吸附。从数据可以看出Langmuir模型能够较好地描述实验数据,这表明吸附剂与硼之间是单层化学吸附,吸附位点在表面均匀分布。

在工业化应用中吸附剂的吸附速率是一项很重要的参数,研究吸附动力学是必不可少的。探讨吸附时间在0 ~ 360 min之间,温度在25 ℃,振荡速度在200 r/min时吸附剂吸附容量的变化。从图7中可

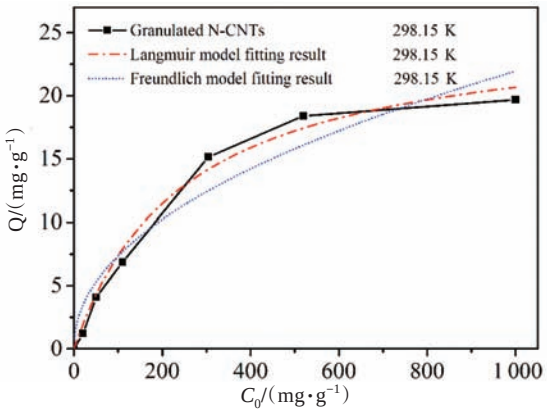


图6　初始浓度对硼吸附的影响

Fig. 6　The Effect of initial concentration on boron adsorption

表1　本研究与文献报道吸附剂的性能比较[2]

Table 1　The performance comparison between this study and the adsorbents reported in the literatures[2]

序号	吸附剂	配体	Q/(mg·g⁻¹)	T/min	文献
1	Amberlit IRA743	NMDG	5.41	60	[18]
2	CL-MCM-41	Pyrocatechol	19.45	30	[19]
3	MCM-41-NMDG	NMDG	8.648	30	[20]
4	D564-MG	NMDG	12.43	100	[21]
5	UVM-7-Glu	Glucose	19.99	—	[22]
6	SBA-15-Tris	Tris	15.28	80	[23]
7	PAN-PEI-GLC	Glucose	20.91	120	[6]
8	N-GO	-OH	58.70	900	[8]
9	Granulated N-CNTs	-OH	20.45	60	本研究

表2 吸附剂的硼等温吸附实验数据拟合

Table 2 Fitting data of isotherm parameters for the boron uptake of the adsorbent

吸附剂	Langmuir等温模型			Freundlich等温模型		
	Q_m/(mg·g^{-1})	K_L/(L·mg^{-1})	R^2	K_F	n	R^2
	25.84	0.004 0	0.987	0.829 2	2.108 7	0.899

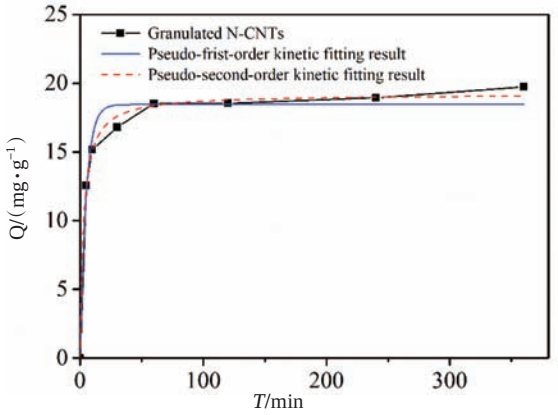


图7 吸附剂与硼溶液的接触时间影响

Fig. 7 Effect of contact time between adsorbent and boron solutionforboron adsorption

以看出,30 min内吸附速率比较快,在硼吸附剂达到吸附容量的80%以上,吸附剂在60 min内基本达到了饱和吸附容量,拟合吸附容量为19.2 mg/g。为了深入了解吸附机理,利用伪一阶和伪二阶动力学模型模拟和分析吸附剂的吸附过程,拟合数据见表3。结果表明硼,在吸附剂上的吸附行为更符合伪二级动力学模型,这属于硼与吸附剂多元醇/-OH之间的化学络合作用,实验值与计算值基本保持一致。吸附热力学研究结果(图8)表明,随着温度的升高,吸附剂对硼的吸附容量降低。可见温度升高对硼吸附是不利的,低温环境下更有利于硼吸附。

表3 吸附动力学拟合参数

Table 3 Kinetic parameters for boron adsorption.

吸附剂	伪一阶动力学模型			伪二阶动力学模型		
	$Q_{e,cal}$/(mg·g^{-1})	k_1	R^2	$Q_{e,cal}$/(mg·g^{-1})	k_2	R^2
	18.445	0.205 5	0.977	19.20	0.363 9	0.995

盐湖卤水中含有大量离子(Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Li^+、K^+、Cl^-、SO_4^{2-}等),其中Na^+、Mg^{2+}和Cl^-含量很高[24]。因此,研究阴阳离子对硼吸附的影响非常重要。对于合成的吸附剂,当干扰离子的浓度是硼浓度的三倍时,在NaCl、$MgCl_2$、$CaCl_2$、Na_2SO_4、KCl和$NaNO_3$存在的条件下,吸附剂的硼吸附能力变化不同,相比于原始吸附容量,分别降低2.83、2.29、1、0.43、0.086、1.055 mg/g。尤其是在氯化镁溶液中显著降低,这是由于Mg^{2+}与-OH发生了络合,占据了吸附位点,而在

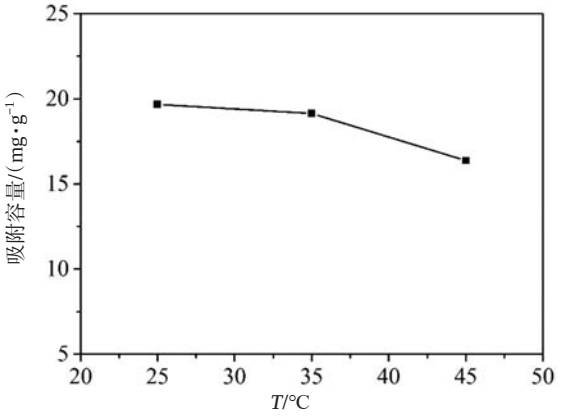


图8 不同温度下的吸附性能对比(吸附热力学)

Fig. 8 Comparison of adsorption properties at different temperatures

硝酸钠溶液中降低是因为硝酸钠结构为呈六面体或立方体,可能与吸附剂里面的N-CNTs发生了静电吸引或者配体交换,这与ZIF-67结构与硼能产生静电作用或配体交换机制类似,导致在硝酸钠溶液中硼吸附容量的降低。综上,该吸附剂具有较好的抗离子干扰能力和选择性吸附特性(图9)。

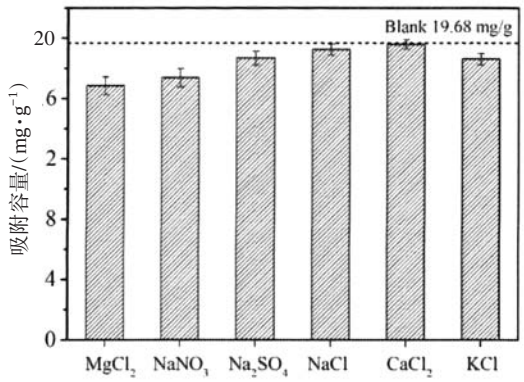


图9 盐湖卤水离子对硼吸附的影响

Fig. 9 Effect of the ions in the salt lake on boron adsorption

为了研究吸附剂的循环使用性能,将硼吸附后的吸附剂用0.5 mol/L的HCl溶液解吸,并用0.1 mol/L的NaOH溶液中和该吸附剂以还原吸附剂上的氨基,并用蒸馏水洗涤至中性,离心、干燥,然后再次进行硼吸附过程。吸附容量数据的变化如图10所示。经过6次吸附-解吸循环实验后,吸附容量略有下降。吸附剂仍能够保持95%以上的吸附容量,结果表明吸附剂具有良好的使用寿命和应用价值。

对造粒的吸附剂进行实际卤水吸附实验,评价吸附剂在东台吉乃尔盐湖卤水中的吸附情况,其中东台吉乃尔盐湖的组成如表4所示。卤水的pH = 6.81,

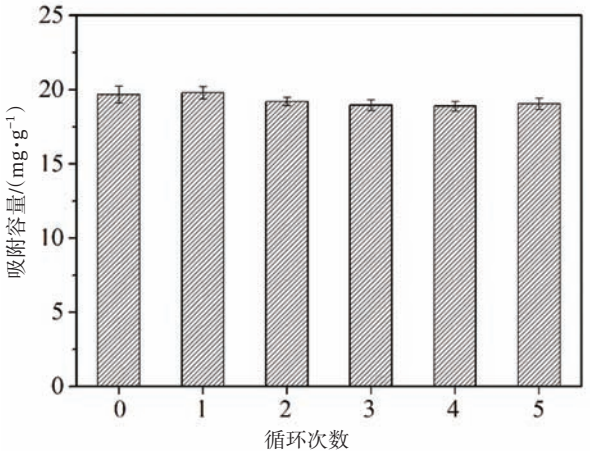


图10　吸附剂的循环使用性能

Fig. 10　Recycling performance of adsorbents

吸附剂在东台吉乃尔盐湖卤水中的吸附动力学实验如图11所示。可以看出,吸附剂在120 min内基本达到了饱和吸附容量,吸附容量为18.92 mg/g。利用伪一阶和伪二阶动力学模型模拟和分析吸附剂的吸附过程,拟合数据列在表5中。结果表明,硼在吸附剂上的吸附行为更符合伪二级动力学模型,实验值与计算值基本保持一致。

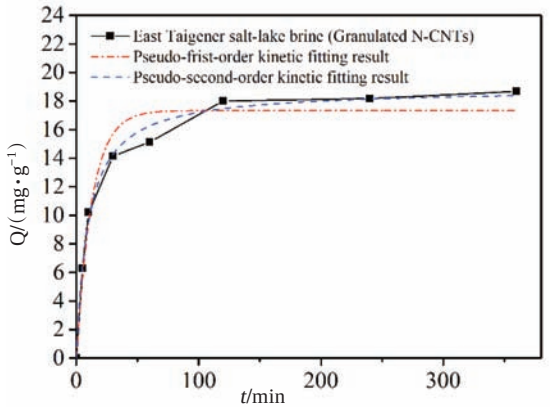


图11　吸附剂在东台吉乃尔盐湖卤水中的吸附动力学实验

Fig. 11　Adsorption kinetics experiment of adsorbent in East Taigener salt lake brine

表4　东台吉乃尔盐湖卤水的组成

Table 4　Composition of East Taigener salt lake brines　$g\cdot L^{-1}$

离子种类	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Li^+	Cl^-	SO_4^{2-}	B
东台吉乃尔盐湖	79.30	19.81	0.191	34.55	0.993	185.53	72.348	1.325

表5　实际卤水动力学拟合参数

Table 5　Kinetic parameters for boron adsorption.

吸附剂	伪一阶模型拟合			伪二阶模型拟合		
	$Q_{e,cal}/(mg\cdot g^{-1})$	k_1	R^2	$Q_{e,cal}/(mg\cdot g^{-1})$	k_2	R^2
	17.34	0.078 9	0.988	18.87	0.103 6	0.991

3　结　论

本文采用水热法合成了N掺杂的CNTs,经PAN造粒剂造粒后,通过氨化处理和环氧丙醇开环反应,得到多元醇功能化的、造粒的N-CNTs硼吸附剂。该吸附剂为多孔、三维网状结构,比表面积较大,对硼具有良好的选择性和吸附性能。硼的吸附行为符合Langmuir等温吸附和伪二级动力学模型。降低温度有利于硼的吸附,盐湖无机盐离子对硼的选择性吸附影响较小,吸附剂具有良好的循环使用寿命,在东台吉乃尔盐湖卤水中具有良好的吸附能力,吸附容量在pH=9时可达20.68 mg/g。吸附剂的表面含有大量的羟基和氨基,羟基与硼在N静电作用下发生了化学络合,形成了结构稳定的环状酯结构,络合反应受动力学和热力学控制,其表面羟基的质子化作用与氨基不断地反应,因此,在不同pH下显示出不同的吸附容量。吸附剂具有良好的硼吸附性能,在水溶液除硼和盐湖卤水硼富集中具有良好的应用潜力。

参考文献:

[1] Schott J, Kretzschmar J, Acker M, *et al.* Formation of a Eu(III) borate solid species from a weak Eu(III) borate complex in aqueous solution[J]. Dalton Trans, 2014, 43(30): 11516-11528.

[2] Luo Q L, Wang X Y, Dong M Z, *et al.* Magnetic Separation of Oxoacid of Boron from Salt-Lake Brine by Synergistically Enhanced Boron Adsorbents of Glucose-Functionalized SiO_2 and Graphene [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(19): 11356.

[3] Rioyo J, Aravinthan V, Bundschuh J, *et al.* 'High-pH softening pretreatment' for boron removal in inland desalination systems [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 205: 308-316.

[4] 罗清龙,董明哲,李军,等. 吸附法分离盐湖卤水中锂的研究进展[J]. 盐湖研究, 2023, 31(1): 106-115.

[5] 罗清龙,黄雪莉,董明哲,等. 吸附法分离硼的研究进展[J]. 现代化工, 2022, 42(11): 12-16.

[6] Luo Q L, Cheng Z F, He L L, *et al.* Glucose and glycidol grafted polyacrylonitrile particles by hydrothermal synthesis for enriched boron from aqueous solution[J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 612: 125976.

[7] 林创辉,陈子尚,梁小平,等. 硼吸附材料研究进展[J]. 盐湖研究, 2019, 27(4): 82-90.

[8] Chen F M, Guo L, Zhang X M, *et al.* Nitrogen-doped graphene oxide for effectively removing boron ions from seawater [J]. Nanoscale, 2017, 9(1): 326-333.

[9] Demircivi P, Saygili G N. Comparative study of modified expanded perlite with hexadecyltrimethylammonium-bromide and gallic acid for boron adsorption[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 254: 383-390.

[10] Montalvo Andia J P, Yokoyama L, Cesar Teixeira L A. Study of the Equilibrium,Kinetics,and Thermodynamics of Boron Removal from Waters with Commercial Magnesium Oxide [J]. Interna-

tional Journal of Chemical Engineering, 2018, 2018: 6568548.
[11] Meng J Q, Cao J J, Xu R S, *et al.* Hyperbranched grafting enabling simultaneous enhancement of the boric acid uptake and the adsorption rate of a complexing membrane[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(30): 11656-11665.
[12] Jovan, Kamcev, Mercedes K, *et al.* Functionalized Porous Aromatic Frameworks as High-Performance Adsorbents for the Rapid Removal of Boric Acid from Water[J]. Advanced materials (Deerfield Beach, Fla), 2019, 31(18): 1808027.
[13] Zhang J L, Cai Y N, Liu K X. Extremely Effective Boron Removal from Water by Stable Metal Organic Framework ZIF-67 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58 (10): 4199-4207.
[14] Zhang X, Wang J W, Chen S F, *et al.* A spherical N-methyl-D-glucamine-based hybrid adsorbent for highly efficient adsorption of boric acid from water [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 172: 43-50.
[15] Luo Q L, Zeng M T, Wang X Y, *et al.* Glycidol-functionalized macroporous polymer for boron removal from aqueous solution [J]. Reactive & Functional Polymers, 2020, 150: 104543.
[16] Wu Q, Liu M Y, Wang X. A novel chitosan based adsorbent for boron separation[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 211: 162-169.
[17] 张爱芸, 姚燕. 硼酸盐水溶液中硼物种的存在形式及影响因素[J]. 盐湖研究, 2007, (2): 50-56.
[18] Darwish N B, Kochkodan V, Hilal N. Boron removal from water with fractionized Amberlite IRA743 resin [J]. Desalination, 2015, 370: 1-6.
[19] Chen Y Z, Lyu J F, Wang Y M, *et al.* Synthesis, Characterization, Adsorption, and Isotopic Separation Studies of Pyrocatechol-Modified MCM-41 for Efficient Boron Removal [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(8): 3282-3292.
[20] Kaftan O, Acikel M, Eroglu A E, *et al.* Synthesis, characterization and application of a novel sorbent, glucamine-modified MCM-41, for the removal/preconcentration of boron from waters[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 547(1): 31-41.
[21] Liu H N, Ye X S, Li Q, *et al.* Boron adsorption using a new boron-selective hybrid gel and the commercial resin D564 [J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 341(1/3): 118-126.
[22] Sanfeliu C, Martínez-Máñez R, Sancenón F, *et al.* 11B-MAS NMR approach to the boron adsorption mechanism on a glucose-functionalised mesoporous silica matrix [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 266: 232-241.
[23] Luo Q L, Liu L, Dong R Q, *et al.* A tris(hydroxymethyl)methyl aminomethane-functionalized SBA-15, SBA-16 and MCM-41 for recovery of boron from salt lake brine[J]. Desalination and Water Treatment, 2022, 259: 116-126.
[24] 张彭熹, 张保珍, 唐渊, 等. 中国盐湖自然资源及其开发利用[M]. 北京: 科学出版社, 1999.

Adsorption Behavior and Mechanism of Nitrogen-doped Carbon Nanotube-based Adsorbents for Boron in Brine

CUI Xiangmei[1], LI Kexin[2,3], DONG Mingzhe[2,3], PAN Tongtong[1], LI Xuri[1], YE Xiushen[2,3], LUO Qinglong[2,3*]

(1. *College of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining*, 810008, *China*; 2. *Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining*, 810008, *China*; 3. *Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining*, 810008, *China*)

Abstract: Boron of salt lake brine is rich in resources and exists with complex and diverse forms, so it is of great significance to separate and recover boron. N doping can effectively improve the separation mechanism of boron anions by the synergistic effect of strong electrostatic and polyhydroxy groups on the surface of the material. N-doped carbon nanotube boron adsorption materials (N-CNTs) were synthesized by a simple one-pot hydrothermal method using hydrazine hydrate as N source and one-dimensional carbon nanotubes (CNTs) as polyhydroxyl groups. In addition, using modified polyacrylonitrile as granulator. The maximum boron adsorption capacity is 20.45 mg/g, especially in the separation of low concentration boron, which makes N-CNTs the best adsorption material for boron. The adsorption mechanism is that polyhydroxyl groups and N-doped sites on the high specific surface area of one-dimensional carbon nanotubes and modified polyacrylonitrile are enhanced by strong electrostatic coordination adsorption. The process of boron adsorption accords with Langmuir adsorption isothermal model and Second-order kinetic model, which shows excellent selective boron adsorption performance in high concentration salt multi-ion solution. The adsorption capacity of boron in East Taigener salt lake brine is 18.92 ±1 mg/g. The simple technology has high application potential in salt lake brine and water treatment industry.

Key words: Salt lake brine; Adsorption; Carbon nanotubes; Boron; Polyacrylonitrile