

磁性富羧基碳复合材料的制备及对 Pb(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)和 U(VI)的吸附

吴连生,牛智伟,刘福强,易武静,吴王锁*

兰州大学 放射化学与核环境研究所,甘肃 兰州 730000

摘要:采用溶剂热法制备了富羧基碳,随后通过化学共沉淀法合成了磁性富羧基碳复合材料。利用透射电子显微镜(TEM)、红外光谱分析 (FTIR)、X 射线衍射(XRD)、振动样品磁强计(VSM)、热重差热分析(TGA)、zeta 电位分析及比表面积(BET)等手段对磁性富羧基碳的形貌、组成、结构、磁性以及表面电荷特性等进行了表征,并考察了富羧基碳和磁性富羧基碳对 Pb(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)和 U(VI)的吸附性能。结果表明:富羧基碳经磁性改性后表面负载了铁氧化物纳米颗粒,比表面积由 $29.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 提高到 $45.4 \text{ m}^2/\text{g}$,热稳定性提高,由磁滞回线可知,磁性富羧基碳的饱和磁化强度为 $30.68 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 。Pb(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)和 U(VI)在磁性富羧基碳上的平衡吸附容量分别为 477.50 、 23.50 、 260.20 、 54.86 mg/g ,低于富羧基碳,吸附等温线符合 Langmuir 等温模型。从磁性富羧基碳对 Pb(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)和 U(VI)均具有较高的吸附容量和不同吸附剂对 U(VI)吸附容量的比较可以看出,该吸附剂是重金属污水和放射性废液处理领域中极具发展前景的吸附材料。

关键词:磁性;富羧基碳;共沉淀;吸附

中图分类号:O614.35 文献标志码:A 文章编号:0253-9950(2013)02-0065-08

doi:10.7538/hhx.2013.35.02.0065

Magnetically Modified Carboxylate-Rich Carbonaceous Composite Materials: Preparation and Sorption of Pb(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Hg(Ⅱ) and U(VI)

WU Lian-sheng, NIU Zhi-wei, LIU Fu-qiang, YI Wu-jing, WU Wang-suo*

Radiochemistry Laboratory, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract: Carboxylate-rich carbonaceous composite materials were prepared using hydrothermal method, then magnetically modified carboxylate-rich carbonaceous composite material was prepared by chemical co-precipitation process. The morphology, contents, structures, paramagnetic properties and surface charge properties of magnetic carboxylate-rich carbon have been characterized by transmission electron microscopy (TEM), Fourier transformed infrared spectrum (FTIR), X-ray diffraction (XRD), vibrating sample magnetometry (VSM), thermogravimetric analysis (TGA), zeta potential and specific surface area (BET), and sorption of Pb(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Hg(Ⅱ) and U(VI) by carboxylate-rich carbon and magnetic

收稿日期:2012-04-17;修订日期:2012-06-02

基金项目:国家自然科学基金人才培养基金资助项目(J1030932);国家自然科学基金资助项目(20871062;21101083)

作者简介:吴连生(1983—),男,安徽蚌埠人,博士研究生,放射化学专业

* 通信联系人:吴王锁,E-mail: wuws@lzu.edu.cn

carboxylate-rich carbon was also studied. Results indicate that Fe_3O_4 nanoparticles are absorbed to the surfaces of magnetic carboxylate-rich carbon. Its surface area increases from $29.2 \text{ m}^2/\text{g}$ to $45.4 \text{ m}^2/\text{g}$. The introduced Fe_3O_4 improves thermal stability. The saturation magnetization of magnetic carboxylate-rich carbon is $30.68 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$. The equilibrium sorption capacities of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$ and $\text{U}(\text{VI})$ on magnetic carboxylate-rich carbon are 477.50, 23.50, 260.20 and 54.86 mg/g, respectively, which are lower than carboxylate-rich carbon. The Langmuir isotherm is the best-fit sorption isotherm model. From the high sorption capacities of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$ and $\text{U}(\text{VI})$ on magnetic carboxylate-rich carbon and comparison of $\text{U}(\text{VI})$ sorption capacities on different sorbents, magnetic carboxylate-rich carbon is a promising sorption material for water treatment of heavy metal ions and radionuclides.

Key words: magnetic; carboxylate-rich carbon; co-precipitation; sorption

随着全球工业化进程的加快,重金属污染问题已经成为威胁人类发展的重大环境问题。含有超标重金属的工业废水对环境和人类自身都会造成极大的危害^[1]。由于吸附方法具有操作简单、成本低等优点,因此该技术被广泛的应用于重金属离子污水的处理。碳材料具有多孔结构,高的化学、热和辐照稳定性以及突出的吸附性能而被认为是优秀的吸附剂^[2-5]。Demir-Cakan 等^[6]采用溶剂热方法一步合成了富羧基碳材料,由于该碳材料表面富含大量羧基与羟基,将对重金属离子有较好的吸附性能。

磁性纳米颗粒具有粒径小、比表面积大、磁响应性、可在外加磁场作用下迅速定向移动等特性,近年来,磁性纳米技术已广泛的应用于环境修复领域中^[7-9]。陈晓明等^[10]通过共沉淀法制备了磁性膨润土并将其应用于印染污水的处理。袁明亮等^[11]研究了磁性天然沸石对 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附性能。如能将磁性颗粒附载于具有优良吸附性能的富羧基碳材料表面制备出磁性富羧基碳材料,即可在吸附反应后的悬浮液中施加外加磁场实现与净化介质的有效分离。

本实验拟通过混合具有吸附性能的富羧基碳和磁性能的铁氧化物合成出一种大比表面积、高吸附性能的磁性吸附剂——磁性富羧基碳复合材料,并以 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 和 $\text{U}(\text{VI})$ 为目标污染物,通过静态吸附试验,研究磁性富羧基碳复合材料对 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 和 $\text{U}(\text{VI})$ 的处理效果,并探讨 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合效果,为磁性富羧基碳材料应用于处理重金属污水和放射性废液提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、丙烯酸,天津市光复精细化工研究所,分析纯;葡萄糖,西安化学试剂厂,分析纯; $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 和 $\text{U}(\text{VI})$ 的标准储备液均由分析纯的硝酸化合物配制。

Metrohm 780 精密 pH 计,瑞士万通(中国)有限公司;微量连续可调移液器,大龙医疗设备(上海)有限公司;H2050R 型高速离心机,长沙湘仪离心机仪器有限公司;HZQ-X100A 恒温振荡培养箱,上海一恒科技有限公司;AXLD 1805 实验室超纯水机,重庆阿修罗科技发展有限公司;JSM-2010 型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;Philips X'Pert PRO X 晶体衍射仪($\text{Cu-K}\alpha$,操作电压 40 kV,电流 40 mA);Linseis STA PT1600 热重差热分析仪(TGA),氮气气氛,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,德国 Linseis 公司;Nicolet NEXUS 670 红外光谱仪,美国 Thermo Nicolet 公司;IRIS ER/S ICP-AES,美国 Thermo Elemental 公司;Malvern zen 3600 Zeta 点位分析仪,英国 Malvern Instruments 公司;ChemiSorb 2750 比表面积分析仪,美国麦克仪器公司。

1.2 磁性富羧基复合材料的制备

图 1 给出了磁性富羧基复合材料的制备过程及其对金属离子的磁性分离过程示意图。从图 1 可以看到,磁性富羧基碳的制备过程经济、高效,可以在处理环境中的污染物后磁性分离。现将磁性富羧基碳的具体制备方法陈述如下。

富羧基碳采用溶剂热方法制备:在水溶液中

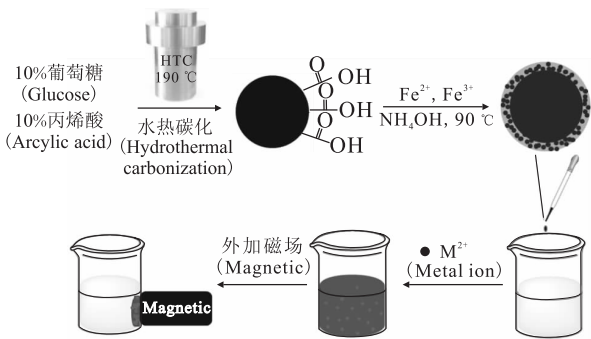


图 1 磁性富羧基碳复合材料的制备及金属离子的磁性分离过程示意图
Fig.1 Process of preparation of magnetic carboxylate-rich carbon and magnetic separation of metal ions

加入 10% 的葡萄糖用作碳源,在该溶液中加入 $w=10\%$ 的丙烯酸,混合均匀后倒入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 190 °C 下晶化 16 h。自然冷却至室温,将所得到的固体颗粒用去离子水洗涤多次,50 °C 真空干燥 12 h。

磁性富羧基碳复合材料采用化学共沉淀法制备:3.31 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到 200 mL 去离子水中,称取 1.50 g 富羧基碳分散在该溶液中,超声 30 min,获得稳定悬浮液,该悬浮液机械搅拌 12 h。在 N_2 气氛下,加入 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.35 g,加热该溶液至 90 °C,将 5 mL NH_4OH (25%) 在机械搅拌下迅速加入,立刻出现黑色沉淀。该溶液继续搅拌 1 h,冷却至室温,用去离子水洗至中性。50 °C 真空干燥,干燥器中保存备用。

1.3 样品表征

样品形貌采用 TEM 进行表征;粒子的磁学性能采用 Lake Shore Model 7304 振动样品磁强计测定;X 射线衍射由 X 晶体衍射仪测定;热重分析采用热重差热分析仪测定;红外光谱由红外光谱仪测定; $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 和 $\text{Hg}(\text{II})$ 含量及磁性富羧基碳中铁含量由 IRIS ER/S ICP-AES 测定;样品表面电位值采用 Malvern zen 3600 Zeta 点位分析仪测定;样品的比表面积由比表面积分析仪测定。

1.4 吸附实验

依次向聚乙烯离心管中加入 0.4 mL 富羧基碳或磁性富羧基碳复合材料悬浮液 (8.0 g/L)、 $\text{Pb}(\text{II})$ ($\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 和 $\text{U}(\text{VI})$) 标准溶液和去离子水,维持体系总体积为 8.0 mL,溶液中金属离子质量浓度为 10~400 mg/L ($\text{U}(\text{VI})$ 质量浓

度为 10~110 mg/L)。用极少量 HCl 或 NaOH 调节体系 pH 使得振荡前和测样前的 pH 均为 6.00 ± 0.05 ($\text{U}(\text{VI})$ 溶液的 $\text{pH} = 4.00 \pm 0.05$)。25 °C 振荡平衡 72 h,富羧基碳用高速离心机 12 000 r/min 离心分离 20 min,磁性复合材料用 Nd-Fe-B 超强磁铁分离固液两相。金属离子浓度由 ICP-AES 测定,铀酰离子浓度由分光光度法测定。由铀酰离子在大气条件下的形态分布图^[12] 可以看到,在 $\text{pH} < 4.0$ 时,铀酰离子在水溶液中主要以 UO_2^{2+} 正价离子形态存在 ($>99\%$);当 $\text{pH} > 4.0$ 之后, UO_2CO_3 、 $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ 和 $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$ 等形态就会逐渐产生,因此 $\text{U}(\text{VI})$ 吸附实验选择 $\text{pH} = 4.0$ 。吸附量按下式计算:

$$q_s = \frac{\rho_0 - \rho_e}{m} \times V \tag{1}$$

式中: q_s 为吸附量,mg/g; ρ_0 和 ρ_e 分别为吸附前后的金属离子质量浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂用量,g。

2 结果和讨论

2.1 富羧基碳和磁性富羧基碳复合材料的形貌和结构表征

2.1.1 TEM 分析 透射电子显微镜所拍摄的磁性富羧基碳电镜图像示于图 2。由 TEM 测试图谱可以看出,富羧基碳的直径约 400 nm, Fe_3O_4 纳米颗粒直径小于 10 nm,磁性富羧基碳的表面负载 Fe_3O_4 纳米颗粒,这将对富羧基碳表面性质产生重要影响,使比表面积增大,为污染物的去除提供更多的活性位点。

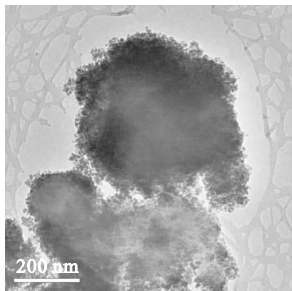


图 2 磁性富羧基碳复合材料 TEM 照片
Fig.2 TEM micrograph of the magnetic carboxylate-rich carbon

2.1.2 红外光谱 (FTIR) 分析 图 3 为磁性富羧基碳改性前后的红外光谱图。富羧基碳和磁性富羧基碳均在约 $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了羰基的特征

吸收峰,在约 2 900 cm⁻¹附近出现了一CH₂的吸收峰,在约 3 400 cm⁻¹附近出现了一OH 的伸缩振动峰。磁性富羧基碳在约 1 700 cm⁻¹附近的羰基特征吸收峰强度明显减弱,而在约 1 570 cm⁻¹处出现了强烈的特征吸收峰,这可能是由于在碱性条件下,铁氧化物表面的 Fe—OH 与富羧基碳表面的羧基发生了酯化反应而使羰基特征吸收峰发生了位移。磁性富羧基碳在约 583、623 cm⁻¹附近处出现了 Fe—O 的特征吸收峰。通过以上分析可以看到,本工作成功合成了磁性富羧基碳复合材料,并且铁氧化物是物理结合与化学键结合共同作用于富羧基碳材料表面。

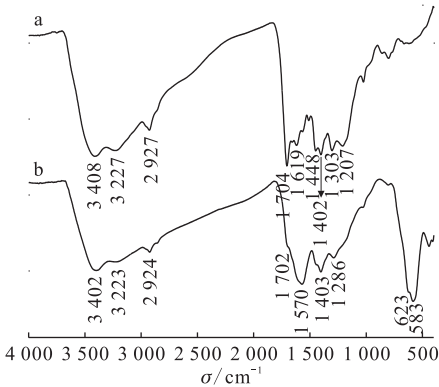


图 3 富羧基碳(a)和磁性富羧基碳(b)的 FTIR 图谱
Fig. 3 FTIR spectra of carboxylate-rich carbon (a) and magnetic carboxylate-rich carbon (b)

2.1.3 X 射线图谱 (XRD)分析 图 4 为富羧基碳改性前后的 XRD 图谱。从图 4 可以看到,磁性富羧基碳出现了 6 个典型的 2θ 角位于 30.37°、35.55°、43.20°、53.33°、57.07°和 62.96°的吸收

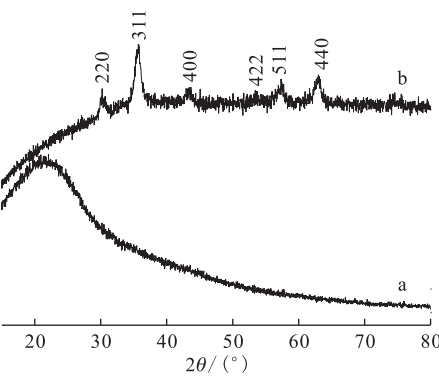
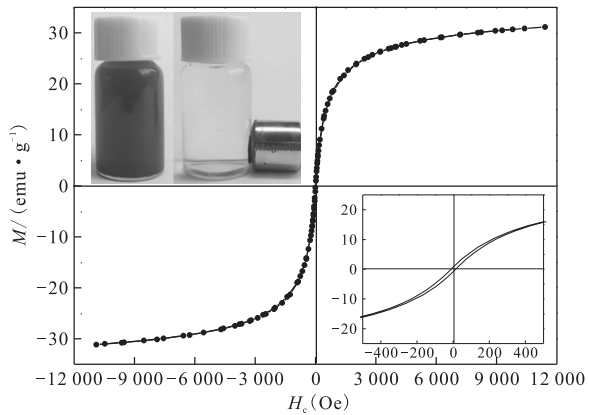


图 4 富羧基碳(a)和磁性富羧基碳(b)的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of carboxylate-rich carbon (a) and magnetic carboxylate-rich carbon (b)

峰,分别对应于 Fe₃O₄ 面心立方晶格中(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)晶面。由此可见,磁性富羧基碳复合材料中的 Fe₃O₄ 的晶相没有发生变化,所得谱图和标准 Fe₃O₄ 的 XRD 谱图比较(JCPDS card file No. 3-863)^[13],各衍射峰的位置和强度都基本符合,且物相较为单一。

2.1.4 磁性能(VSM)分析 图 5 为磁性富羧基碳的磁滞回线,右下小图为中心区域的放大图。从图中可以看到,磁性富羧基碳具有较弱的磁滞现象,较小的剩余磁化强度和矫顽力,可以认为样品具有良好的超顺磁性^[8]。磁性富羧基碳的饱和磁化强度(M_s)、剩余磁化强度(M_r)、矫顽力(H_c)和矩形比(S_r=M_r/M_s)分别为 30.68 A·m²/kg、0.71 A·m²/kg、13.46 Oe 和 0.023。较大的饱和磁化强度说明了磁性富羧基碳适合于磁性分离。左上图为磁性富羧基碳的磁性分离前后的效果图,其中左图为未施加磁场图,右图为施加磁场 1 min 后的磁性分离效果图。未施加磁场时,磁性富羧基碳均匀的分散在溶液中;当在瓶侧施加磁场后,磁性富羧基碳被吸引到施加磁场一侧,实现了有效的分离。



左上图为磁性富羧基碳的磁性分离前后的效果图(左图为未施加磁场图,右图为施加磁场图),右下图为磁性富羧基碳的中心区域放大图(The separation and redispersion process graph of a solution of magnetic carboxylate-rich carbon in the presence (right) and absence (left) of an external magnetic field were shown on the upper-left corner, the enlargement graph of central area was shown on the lower-right corner)

图 5 磁性富羧基碳的磁滞回线
Fig. 5 Magnetization curves of magnetic carboxylate-rich carbon

2.1.5 铁含量分析 ICP-AES 测量样品中 Fe 含量的准备过程:称取 0.100 g 磁性富羧基碳,在

马弗炉中 700 ℃ 灰化 1 h,取出后用 20 mL 浓硝酸溶解,定容至 100 mL 容量瓶中。测得结果列于表 1。由表 1 可以看出,由 ICP-AES 测量所得到的 Fe_3O_4 的质量百分数与由加料配比计算得到的

Fe_3O_4 质量百分数近似,而由 ICP-AES 测量所得到的 Fe_3O_4 的质量百分数稍稍低一点的原因可能是由于在制备过程中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 未反应完全或在后续洗涤过程中 Fe_3O_4 被洗脱掉所致。

表 1 ICP-AES 测量结果
Table 1 Measurement data of ICP-AES

样品 (Sample)	$w(\text{Fe})/\%$	$w(\text{Fe}_3\text{O}_4)/\%$	由加料配比计算得到的 (Obtained by feeding ratio) $w(\text{Fe}_3\text{O}_4)/\%$
磁性富羧基碳 (Magnetic carboxylate-rich carbon)	32.78	45.30	48.58

2.1.6 热重分析(TGA) 富羧基碳磁性改性前后的 TGA 图谱示于图 6。从图 6 可以看到,第 1 个质量损失过程从室温至 290 ℃,变化比较慢,由表面吸附的水分蒸发所致;第 2 个质量损失过程从 290~667 ℃,由富羧基碳热分解所致;在 667~692 ℃,富羧基碳基本无质量损失,而磁性富羧基碳质量损失明显,可能是铁氧化物热分解所致。需要注意的是,在 290~667 ℃,磁性富羧基碳的质量损失为 19.2%,由 2.1.5 节可知其中富羧基碳含量为 54.7%,可以计算得到富羧基碳的质量损失为 35.1%,而实际富羧基碳的质量损失为 39.8%,明显高于由计算得到的富羧基碳的质量损失。因此,富羧基碳经磁性改性后,其中富羧基碳的基体材料热稳定性提高,这可以归因于富羧基碳外围铁氧化物包覆层起到了隔热作用所致。TGA 曲线表明,铁氧化物成功的包覆了富羧基碳,且提高了富羧基碳基体的热稳定性。

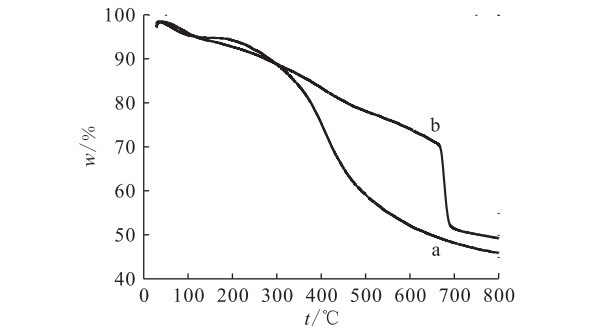


图 6 富羧基碳(a)和磁性富羧基碳(b)的 TGA 图谱
Fig. 6 TGA curves of carboxylate-rich carbon(a) and magnetic carboxylate-rich carbon(b)

2.1.7 表面 zeta 电位分析 图 7 为富羧基碳和磁性富羧基碳在不同 pH 下的 zeta 电位值。从图 7 可以看出,富羧基碳和磁性富羧基碳在 $\text{pH} >$

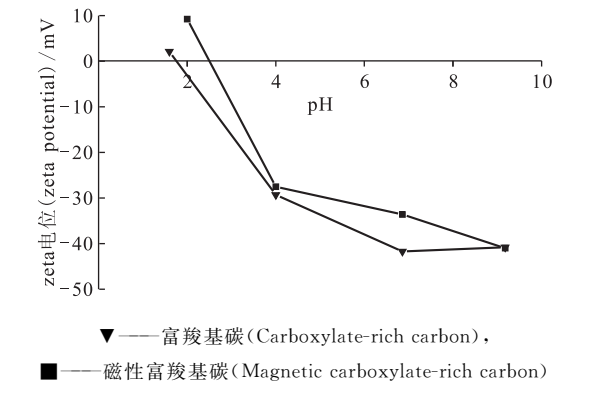


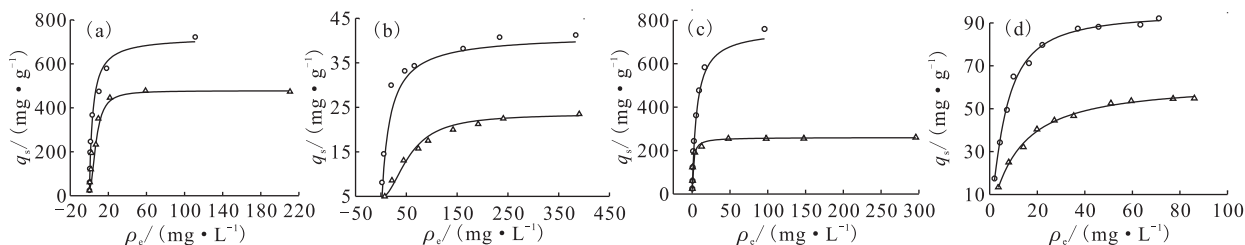
图 7 富羧基碳和磁性富羧基碳在不同 pH 下的 zeta 电位值
Fig. 7 Zeta potentials of carboxylate-rich carbon and magnetic carboxylate-rich carbon at varied pH

3.0 时表面总体表现为负电性。如此低的等电点 (IEP) 说明富羧基碳表面为强酸性位点,并且表面负载 Fe_3O_4 纳米颗粒会降低负电性。富羧基碳和磁性富羧基碳表面如此低的 zeta 电位值将有利于其对阳离子的吸附。

2.1.8 比表面积(BET)分析 富羧基碳和磁性富羧基碳的比表面积分别为 29.2、45.4 m^2/g 。该结果与透射电镜结果一致,当颗粒更小的 Fe_3O_4 纳米颗粒负载在富羧基碳表面时,可以增加比表面积。

2.2 吸附等温线

图 8 分别给出了 $\text{Pb}(\text{Ⅱ})$ 、 $\text{Ni}(\text{Ⅱ})$ 、 $\text{Hg}(\text{Ⅱ})$ 和 $\text{U}(\text{Ⅵ})$ 在富羧基碳和磁性富羧基碳上的吸附等温线。从图 8 可以看到, $\text{Pb}(\text{Ⅱ})$ 、 $\text{Ni}(\text{Ⅱ})$ 、 $\text{Hg}(\text{Ⅱ})$ 和 $\text{U}(\text{Ⅵ})$ 在富羧基碳上的吸附容量均远远大于在磁性富羧基碳上的。由 zeta 电位分析可知,富羧基碳表面所带负电荷要多于磁性富羧基碳,因此富羧基碳与金属阳离子的亲和能力要强于磁性富羧基碳,反映在实验现象上就是金属阳离子在富羧基碳上



○——富羧基碳(Carboxylate-rich carbon), △——磁性富羧基碳(Magnetic carboxylate-rich carbon)

图 8 298 K 和 $m/V=0.4$ g/L 时 Pb(II)(a)、Ni(II)(b)、Hg(II)(c) 和 U(VI)(d) 在富羧基碳和磁性富羧基碳上的吸附等温线

Fig. 8 Sorption isotherms of Pb(II)(a), Ni(II)(b), Hg(II)(c) and U(VI)(d) on carboxylate-rich carbon and magnetic carboxylate-rich carbon at 298 K and $m/V=0.4$ g/L

的吸附容量要高于在磁性富羧基碳上的。由吸附等温线可以得到 Pb(II)、Ni(II)、Hg(II) 和 U(VI) 在富羧基碳上的吸附容量分别为 722.10、40.70、779.20、92.13 mg/g, 在磁性富羧基碳上的吸附容量分别为 477.50、23.50、260.20、54.86 mg/g。

范桥辉等^[9]研究了 U(VI) 在凹凸棒石、铁氧化物和磁性凹凸棒石复合材料上的吸附, 研究发现 U(VI) 在这 3 种吸附剂上吸附性能从高到低为: 磁性凹凸棒石复合材料 > 凹凸棒石 > 铁氧化物。作者给出的较为合理的解释为凹凸棒石在磁性改性之后比表面积增大, 并且凹凸棒石和铁氧化物协同作用提升了磁性复合材料吸附性能。从电位滴定结果可以看到在 $\text{pH} > 4.0$ 时, 该复合材料表面明显要比凹凸棒石带有更多的负电荷, 因此在凹凸棒石表面引入铁氧化物时改变了固体表面的吸附位和表面电荷。Chen 等^[14-15]制备了磁性多壁碳纳米管复合材料并研究了其对 Ni(II)、Sr(II) 和 Eu(III) 的吸附性能, 同样发现该磁性复合材料的吸附能力要高于单纯的多壁碳纳米管。贾明畅等^[8]制备了磁性海泡石并研究了其对 Cr(VI) 的吸附性能, 亦发现磁性改性之后吸附能力增强。磁性富羧基碳与所引用的文献在制备磁性复合材料时均采用的是共沉淀法, 从加料配比与所得磁性材料的饱和磁化强度看, 合成方法相同, 原料配比近似。比较富羧基碳和所引用文献的基体材料可以发现, 富羧基碳表面所含羧基更多, 表面负电性更强, 由红外光谱可以看出, 铁氧化物是物理结合与化学键结合共同作用于富羧基碳材料表面的, 这将使得大量羧基被覆盖或键合, 而代之以吸附性能较弱的铁氧基从而使得磁性富羧基碳复合材料对金属离子的吸附性能减弱。zeta 电位分析证实了富羧基碳在铁氧化物包覆后使得复合材料表

面负电性降低, 从而对金属离子的静电引力减弱, 吸附性能降低。

为了获得金属离子在富羧基碳和磁性富羧基碳上的吸附机理, Langmuir 和 Freundlich 等温模型被用来拟合吸附等温线。Langmuir 和 Freundlich 模型的表达式如下:

$$\text{Langmuir: } \frac{\rho_e}{q_s} = \frac{1}{Q_{\max} K_L} + \frac{\rho_e}{Q_{\max}} \quad (2)$$

$$\text{Freundlich: } \lg q_s = \frac{1}{n} \lg \rho_e + \lg K_F \quad (3)$$

式中 ρ_e 为平衡时液相金属离子的质量浓度, mg/L; q_s 为平衡时固相上吸附金属离子的浓度, mg/g; $Q_{\max}$ 为金属离子在固相上的最大吸附容量, mg/g; K_L 为吸附反应平衡常数, L/mg; K_F 为吸附容量, L/g; n 为 Freundlich 常数。

图 9 给出了 Pb(II)、Ni(II)、Hg(II) 和 U(VI) 在富羧基碳和磁性富羧基碳上吸附的 Langmuir 模型拟合线。从图 9 可以看到, Langmuir 等温模型可以很好的拟合实验数据。表 2 列出了 Pb(II)、Ni(II)、Hg(II) 和 U(VI) 在富羧基碳和磁性富羧基碳上吸附的 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数。从表 2 可以看到, Freundlich 模型拟合的线性相关系数(r^2)均小于 0.95, 说明该模型不能很好的描述 Pb(II)、Ni(II)、Hg(II) 和 U(VI) 在富羧基碳和磁性富羧基碳上的吸附过程; Langmuir 模型拟合的线性相关系数(r^2)均非常接近 1, 说明了 Pb(II)、Ni(II)、Hg(II) 和 U(VI) 在富羧基碳和磁性富羧基碳表面上的吸附为单层吸附。由 Langmuir 模型得到的 Pb(II)、Ni(II)、Hg(II) 和 U(VI) 在富羧基碳上的最大吸附容量($Q_{\max}$)分别为 740.74、42.37、800.00、101.90 mg/g, 在磁性富羧基碳上的 $Q_{\max}$ 分别为 485.44、26.18、261.10、63.84 mg/g, 该值与实验所得值一致。富羧基碳和磁性富羧基碳对

Pb(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Hg(Ⅱ) 和 U(VI) 均有较高吸附容量,是水处理领域中极具发展前景的吸附材料。表 3 比较了不同吸附剂对放射性核素 U(VI) 的最大吸附容量。尽管实验条件不尽相

同,但仍然可以看出本实验所制备的富羧基碳和磁性富羧基碳对 U(VI) 在相对较低的 pH 下有相对较高的吸附容量,该吸附剂将是处理放射性废液很好的选择。

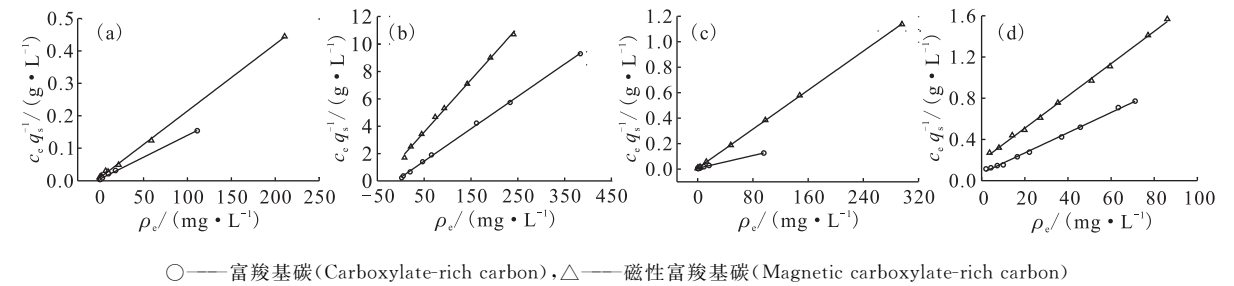


图 9 Pb(Ⅱ)(a)、Ni(Ⅱ)(b)、Hg(Ⅱ)(c)和 U(VI)(d)在富羧基碳和磁性富羧基碳上吸附的 Langmuir 模型拟合线
Fig. 9 Langmuir plots for the sorption of Pb(Ⅱ)(a), Ni(Ⅱ)(b), Hg(Ⅱ)(c) and U(VI)(d) on carboxylate-rich carbon and magnetic carboxylate-rich carbon

表 2 Pb(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)和 U(VI)在富羧基碳和磁性富羧基碳上吸附的 Langmuir 和 Freundlich 模型拟合参数
Table 2 Parameters for Langmuir and Freundlich models of Pb(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Hg(Ⅱ) and U(VI) sorption on carboxylate-rich carbon and magnetic carboxylate-rich carbon

元素 (Elements)	实验条件(Experimental conditions)	Langmuir			Freundlich		
		$Q_{\max}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_L/$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	r^2	$K_F/$ ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	n	r^2
Pb(Ⅱ)	富羧基碳(Carboxylate-rich carbon)	740.74	0.31	0.999	147.40	2.18	0.824
	磁性富羧基碳(Magnetic carboxylate-rich carbon)	485.44	0.25	0.999	86.70	2.31	0.818
Ni(Ⅱ)	富羧基碳(Carboxylate-rich carbon)	42.37	0.09	0.999	8.90	3.39	0.859
	磁性富羧基碳(Magnetic carboxylate-rich carbon)	26.18	0.02	0.999	2.30	2.39	0.943
Hg(Ⅱ)	富羧基碳(Carboxylate-rich carbon)	800.00	0.20	0.999	121.70	1.90	0.868
	磁性富羧基碳(Magnetic carboxylate-rich carbon)	261.10	0.53	0.999	80.90	3.81	0.665
U(VI)	富羧基碳(Carboxylate-rich carbon)	101.90	0.13	0.997	18.70	2.39	0.849
	磁性富羧基碳(Magnetic carboxylate-rich carbon)	63.84	0.08	0.998	9.70	2.37	0.913

表 3 不同吸附剂对 U(VI)最大吸附容量的比较
Table 3 Comparison of U(VI) maximum sorption capacities on different sorbents

吸附剂(Sorbents)	$Q_{\max}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	条件(Conditions)	参考文献 (References)
富羧基碳(Carboxylate-rich carbon)	101.90	pH=4.0, 298 K	本工作(This work)
磁性富羧基碳(Magnetic carboxylate-rich carbon)	63.84	pH=4.0, 298 K	本工作(This work)
针铁矿(Goethite)	163.90	pH=5.0, 298 K	[16]
活性炭(Activated carbon)	28.10	pH=5.0, 293 K	[17]
碳纳米管(Carbon nanotube)	19.80	pH=5.0, $c(\text{NaClO}_4)=0.01 \text{ mol/L}$, 298 K	[18]
钠型凹凸棒石(Na-attapulgite)	16.36	pH=4.4, $c(\text{NaClO}_4)=0.01 \text{ mol/L}$, 293 K	[19]
钠型累托石(Na-rectorite)	48.90	pH=5.3, $c(\text{NaClO}_4)=0.01 \text{ mol/L}$, 298 K	[20]

3 结 论

表征结果表明,磁性改性后的富羧基碳表面负载了铁氧化物纳米颗粒,比表面积由 $29.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 提高到 $45.4 \text{ m}^2/\text{g}$,热稳定性提高,由磁滞回线可知磁性富羧基碳的饱和磁化强度为 $30.68 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$,在重金属离子污染的废水中可以通过外加磁场的方式分离纯化。FTIR 和 XRD 图谱证实磁性相为 Fe_3O_4 。

富羧基碳和磁性富羧基碳投加量 0.4 g/L , 25°C 平衡吸附 72 h , $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 和 $\text{U}(\text{VI})$ 在富羧基碳上的吸附容量分别为 722.10 、 40.70 、 779.20 、 92.13 mg/g ,高于磁性富羧基碳,吸附等温线符合 Langmuir 等温模型。磁性改性后的富羧基碳尽管比表面积增大,但表面强配位基团羧基被弱配位基团铁氧基取代是其对 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 和 $\text{U}(\text{VI})$ 吸附能力降低的主要原因。磁性富羧基碳对 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 和 $\text{U}(\text{VI})$ 均有较高吸附容量,并能有效地分离,是重金属污水和放射性废液处理领域中极具发展前景的吸附材料。

参考文献:

[1] 陈明,王道尚,张丙珍. 综合防控重金属污染 保障群众生命安全:2009 年典型重金属污染事件解析[J]. 环境保护,2010(3):49-51.

[2] 吴成,张晓丽,李关宾. 黑碳吸附汞砷铅镉离子的研究[J]. 农业环境科学学报,2007(2):770-774.

[3] 陈田,王涛,王道军,等. 功能化有序介孔碳对重金属离子 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的选择性吸附行为[J]. 物理化学学报,2010(12):3 249-3 256.

[4] 曾卫环,王红娟,彭峰. 碳纳米管对铅离子的吸附性能研究[J]. 广东化工,2005(01):9-11.

[5] Strelko Jr V, Malik D J. Characterization and Metal Sorptive Properties of Oxidized Active Carbon[J]. J Colloid Interf Sci, 2002, 250(1): 213-220.

[6] Demir-Cakan R, Baccile N, Antonietti M, et al. Carboxylate-Rich Carbonaceous Materials via One-Step Hydrothermal Carbonization of Glucose in the Presence of Acrylic Acid[J]. Chem Mater, 2009, 21(3): 484-490.

[7] 胡淑婉,李文军,常志东,等. 磁性碳纳米管吸附去除水中甲基橙的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2011(1):205-209.

[8] 贾明畅,戴友芝,杜婷,等. 磁性海泡石的研制及吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 特性[J]. 环境化学,2011(9):1 546-1 552.

[9] Fan Q H, Li P, Chen Y F, et al. Preparation and Application of Attapulgite/Iron Oxide Magnetic Composites for the Removal of $\text{U}(\text{VI})$ From Aqueous Solution[J]. J Hazard Mater, 2011, 192(3): 1 851-1 859.

[10] 陈晓明,李定龙,傅学峰,等. 磁性膨润土材料吸附处理印染废水研究[J]. 环境科学与技术,2011(9): 141-144.

[11] 袁明亮,闫冠杰. 磁性天然沸石的制备及其对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能[J]. 过程工程学报,2008(6): 1 213-1 217.

[12] Niu Z W, Fan Q H, Wang W H, et al. Effect of pH, Ionic Strength and Humic Acid on the Sorption of Uranium(VI) to Attapulgite[J]. Appl Radiat Isotopes, 2009, 67(9): 1 582-1 590.

[13] Liu Y S, Liu P, Su Z X, et al. Attapulgite- Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles via Co-Precipitation Technique[J]. Appl Surf Sci, 2008, 255(5): 2 020-2 025.

[14] Chen C, Hu J, Shao D, et al. Adsorption Behavior of Multiwall Carbon Nanotube/Iron Oxide Magnetic Composites for $\text{Ni}(\text{II})$ and $\text{Sr}(\text{II})$ [J]. J Hazard Mater, 2009, 164(2-3): 923-928.

[15] Chen C L, Wang X K, Nagatsu M. Europium Adsorption on Multiwall Carbon Nanotube/Iron Oxide Magnetic Composite in the Presence of Polyacrylic Acid[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(7): 2 362-2 367.

[16] Yusan S, Erenturk S. Sorption Behaviors of Uranium(VI) Ions on Alpha- FeOOH [J]. Desalination, 2011, 269(1-3): 58-66.

[17] El-Sayed A A. Kinetics and Thermodynamics of Adsorption of Trace Amount of Uranium on Activated Carbon[J]. Radiochim Acta, 2008, 96(8): 481-486.

[18] Wang M, Qiu J, Tao X, et al. Effect of pH and Ionic Strength on $\text{U}(\text{IV})$ Sorption to Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2011, 288(3): 895-901.

[19] Zhu W, Liu Z, Chen L, et al. Sorption of Uranium(VI) on Na-Attapulgite as a Function of Contact Time, Solid Content, pH, Ionic Strength, Temperature and Humic Acid[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2011, 289(3): 781-788.

[20] Zhao D, Yang S, Chen S, et al. Effect of pH, Ionic Strength and Humic Substances on the Adsorption of Uranium(VI) Onto Na-Rectorite[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2011, 287(2): 557-565.