



移动扫码阅读

华小雨,孙国浩,陈卓涵,等. 磁性介孔纳米复合材料制备及其对废水中 Fe^{3+} 的吸附回收性能研究[J]. 能源环境保护, 2022, 36(1): 51-59.

HUA Xiaoyu, YUE Xilong, ZHU Binglong, et al. Preparation of magnetic mesoporous nanocomposite and its adsorption and recovery performance of Fe^{3+} in wastewater[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(1): 51-59.

磁性介孔纳米复合材料制备及其对废水中 Fe^{3+} 的吸附回收性能研究

华小雨¹, 岳喜龙², 朱炳龙¹, 孙国浩¹, 陈卓涵¹, 赵雨¹, 吴彤², 吴娟^{1,3,*}

(1. 江苏理工学院 化学与环境工程学院, 江苏 常州 213001; 2. 江苏宁达环保股份有限公司, 江苏 扬州 225231; 3. 南京理工大学 国家特种超细粉体工程研究中心, 江苏 南京 210094)

摘要: 为有效去除废水中 Fe^{3+} , 采用共沉淀法制备 Fe_3O_4 磁流体, 以水合肼为还原剂制备还原氧化石墨烯(RGO), 经改进的 Stöber 法合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 磁性介孔纳米复合材料。利用 FT-IR、XRD、BET、磁响应等分析方法对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 进行了结构表征, 考察了吸附时间、初始浓度和吸附剂投加量对 Fe^{3+} 吸附效果的影响。结果表明, 在振荡反应 40 min, 吸附剂质量为 24 mg, 溶液浓度为 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 吸附效果最佳, 吸附率达到 61.8%; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 对 Fe^{3+} 具有理想的吸附-脱附性能, 吸附过程符合准二级动力学模型, 既有物理吸附又有化学吸附。

关键词: 重金属污染; 磁性介孔纳米复合材料; 表征; 吸附回收

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2022)01-0051-09

Preparation of magnetic mesoporous nanocomposite and its adsorption and recovery performance of Fe^{3+} in wastewater

HUA Xiaoyu¹, YUE Xilong², ZHU Binglong¹, SUN Guohao¹, CHEN Zhuohan¹,
ZHAO Yu¹, WU Tong², WU Juan^{1,3,*}

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China; 2. Jiangsu Ningda Environmental Protection Co., Ltd., Yangzhou 225231, China; 3. National Special Superfine Powder Engineering Research Center, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In order to effectively remove Fe^{3+} from wastewater, the Fe_3O_4 magnetic fluid was prepared by co-precipitation method. The reduced graphene oxide (RGO) was prepared with hydrazine hydrate as reducing agent. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ magnetic mesoporous nanocomposite was synthesized by improved Stöber method. The structure of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ was characterized by FT-IR, XRD, BET and magnetic response method. The effects of adsorption time, initial concentration and adsorbent dosage on Fe^{3+} adsorption were investigated. The results show that when the oscillating reaction time is 40 min, the adsorbent dosage is 24 mg, and the solution concentration is $0.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the adsorption rate reach the highest value of 61.8%. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ has ideal adsorption-desorption performance of Fe^{3+} . The adsorption process conforms to the quasi-second-order kinetic model, and includes both physical ad-

收稿日期: 2021-11-05; 责任编辑: 金丽丽

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51902141); 江苏省自然科学基金青年项目(BK20191038); 常州市科技计划项目(CJ20210072); 江苏理工学院人才引进项目(KYY17021); 江苏理工学院教学改革与研究项目(11610411914); 2021年大学生创新创业训练计划江苏省重点项目(202111463009Z); 2021年江苏理工学院研究生实践创新项目(XSJXC21-65)

第一作者简介: 华小雨(1997-), 女, 江苏镇江人, 硕士研究生, 主要研究方向为 Fe_3O_4 磁性传感器的制备及在水环境中的应用。E-mail: 1145499214@qq.com

通讯作者简介: 吴娟(1989-), 女, 江苏常州人, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境友好型功能纳米材料的制备及应用。E-mail: jintanwujuan@163.com

sorption and chemical adsorption.

Key Words: Heavy metal pollution; Magnetic mesoporous nanocomposites; Characterization; Adsorption and recover

0 引言

水是人类和其他生物生存的根本需要,由于快速的城市化、工业化和自然资源的极端利用,大量重金属离子未得到有效处理直接进入水环境中污染水体^[1-3]。以 Fe^{3+} 为例,随着工业废水的排放, Fe^{3+} 进入河流、湖泊和土壤,由于其独特的性能,它们不会彻底降解,相反,它们能在生物体内存在很长一段时间并进行循环、积累,通过食物链最终进入人体,造成失眠、癌症、肝硬化等^[4-5]。严重危害人体健康的同时使原本就稀少的水资源更加紧张^[6-8]。因此,制备一种能够在水体中进行快速高效吸附 Fe^{3+} 离子的吸附剂显得尤为重要。

电渗析、氧化、絮凝、膜过滤、电化学处理和吸附法通常被列为修复水体中重金属的最佳可用技术^[9-13]。其中,吸附法因其具有操作简便、处理效果好、成本低廉等独有的优点从而成为最受欢迎的方法之一。各种吸附剂如硅胶^[14]、碳材料^[15]、功能化黏土^[16]等已被应用于铁离子的去除,但由于它们分离不便、吸附条件受限、易造成二次污染等原因限制了其实际应用。纳米材料的迅速发展有效解决了这些问题。

磁性 Fe_3O_4 纳米粒子^[17] 的比表面面积大,吸附重金属的容量大,效率高,而且具有可回收再利用、无二次污染等优点,成为水体中重金属吸附的新材料^[18-23]。然而裸的磁性 Fe_3O_4 纳米粒子由于其高化学活性容易在空气中氧化,进而损失部分磁性能,因此需要对 Fe_3O_4 颗粒表面进行有效的修饰及功能化。介孔二氧化硅^[24] 由于其具有良好的化学稳定性和亲水性,已被广泛用作 Fe_3O_4 纳米材料的表面改性剂。还原氧化石墨烯(RGO)^[25-26] 是一种性能优异的新型碳材料,不仅具有较高的比表面积和表面丰富的官能团,而且在与金属氧化物等材料的复合过程中,可以提供较大的比表面积,能有效分散附着材料,防止其凝聚。基于此,本文合成了介孔二氧化硅、还原氧化石墨烯与 Fe_3O_4 的复合材料,将其应用于水体中 Fe^{3+} 的吸附回收研究。采用 FT-IR、XRD、BET 等对吸附剂进行表征,通过改变吸附条件研究吸附剂对 Fe^{3+} 离子的吸附性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

七水合硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 六水合三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 氧化石墨烯 (GO), 十二烷基苯硫磺酸钠 (SDBS), 正己烷 (C_6H_{14}), 正硅酸四乙酯 (TEOS), 油酸 (OA), 乙二醇 (EG), 四甲基联苯胺 (TMB), 以上试剂均为分析纯。

1.2 实验仪器

精密增力电动搅拌器 (JJ-1 常州市江南实验仪器厂), 恒温水浴锅 (HH-1 常州市江南实验仪器厂), 智能静电超声波清洗机 (XM-3200UVF 太仓精宏仪器设备有限公司), 电子天平 (CP153 奥豪斯仪器常州有限公司), 电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9036A 上海精宏实验设备有限公司), 气浴恒温振荡器 (SH2-82A 常州市江南实验仪器厂), 紫外可见分光光度计 (UV1800PC 上海菁华科技仪器有限公司), 实验室纯水系统 (Basic-Q15-IT 上海和泰仪器有限公司)。

1.3 Fe_3O_4 @ mSiO_2 -RGO 的制备

1.3.1 Fe_3O_4 磁流体的制备

称取 8.403 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 12.254 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 超声溶解于 50 mL 蒸馏水中。将溶液转至三颈圆底烧瓶, 搅拌加热至 70 °C, 加入 15 mL 氨水, 反应 30 min 后加入 2.501 g 油酸接着反应 1 h, 升温至 85 °C 反应 20 min, 将溶液取出冷却至室温, 去离子水洗涤后形成 Fe_3O_4 -OA。称取 1.25 g Fe_3O_4 -OA 加入 50 mL 正己烷即可形成 Fe_3O_4 磁流体。

1.3.2 RGO 的制备

称取 140 mg GO 与 144 mg SDBS 超声溶解于 140 mL 去离子水中。其次加入 0.5 mL 80% (质量比) 的水合肼, 溶液颜色由棕褐色变为亮黑色后移至三颈圆底烧瓶中, 在 80 °C 的水浴条件下搅拌 24 h。待反应结束, 通过抽滤收集还原氧化石墨烯, 放入冷藏柜冷藏后取出, 洗涤即可制得 RGO。

1.3.3 Fe_3O_4 @ mSiO_2 -RGO 的制备

将 0.74 mL Fe_3O_4 磁流体 (质量浓度 2.5%) 加入到 10 mL 含有 0.15 g CTAB 的水溶液中, 超声搅

拌 30 min 后转至三颈圆底烧瓶加热搅拌至 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，反应 15 min。同时配置含有 30 mL 去离子水，10 mL EG 以及 0.7 mL 氨水混合溶液。反应结束后加入该混合溶液并继续搅拌 10 min，接着加入 0.2 g TMB 溶胀剂反应 2 h，加入 $400\text{ }\mu\text{L}$ TEOS 和适量 RGO 反应 3 h。反应结束后冷却至室温，用磁铁收集并用去离子水反复洗涤，即可得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@mSiO}_2\text{-RGO}$ 。

1.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@mSiO}_2\text{-RGO}$ 磁性纳米复合材料的表征

(1) 红外分析

通过傅立叶红外光谱仪 (FT-IR) 分析 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@mSiO}_2\text{-RGO}$ 磁性介孔纳米复合粒子的表面结构。将制得的产品充分洗涤干燥后，采用 KBr 压片法制样，光谱扫描范围为 $4\text{ }000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

(2) 晶型分析

采用 D8 Advance 型号的 X 射线粉末衍射光谱仪 (XRD) 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@mSiO}_2\text{-RGO}$ 纳米粒子进行内部原子在空间分布状况的结构分析，扫描范围 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。

(3) 全自动多站比表面和孔隙度分析仪 (BET)

采用 BET 对样品的比表面积、孔径分布进行分析，通过氮气吸附-脱附曲线确定该材料的孔结构以及孔型。

(4) 磁性能分析

通过强磁铁吸附 Fe_3O_4 磁流体溶液，观察吸附前后的实验现象并进行实验结果分析。

1.5 吸附实验

1.5.1 不同吸附时间

分别量取 25 mL 浓度为 $0.04\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 溶液置于试样瓶中并加入 24 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@mSiO}_2\text{-RGO}$ 磁性纳米材料。将试样瓶放入气浴恒温振荡器中反应不同时间后置于强性磁铁块上使其完全沉降，吸取上层清液，根据紫外分光光度计测其吸光度并根据公式以及标准曲线方程 ($y=1.367\text{ }5x+0.055$, $R^2=0.999\text{ }2$) 计算吸附量与吸附效率。

$$Q=\frac{(C_0-C_e)V}{m}$$

式中: Q ——达到吸附平衡后的吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;

C_0 —— Fe^{3+} 的起始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;

C_e ——达到吸附平衡时的 Fe^{3+} 浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;

V —— Fe^{3+} 溶液的体积, L;

m ——吸附剂的质量, g。

1.5.2 不同初始浓度

配置浓度不同的 Fe^{3+} 溶液, 分别量取 25 mL 于试样瓶中并加入 24 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@mSiO}_2\text{-RGO}$, 将试样瓶放入气浴恒温振荡器中反应一段时间后, 同样方法测定复合材料对 Fe^{3+} 的吸附量与吸附效率。

1.5.3 不同吸附剂投加量

分别称取不同重量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@mSiO}_2\text{-RGO}$ 磁性纳米粒子置于浓度为 $0.04\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 溶液中, 量取 25 mL 于试样瓶中并将试样瓶放入气浴恒温振荡器中反应一段时间后, 同样方法测定复合材料对 Fe^{3+} 的吸附量与吸附效率。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 红外分析

通过 IR200 型傅立叶红外光谱仪 (FT-IR) 分析 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@mSiO}_2\text{-RGO}$ 磁性介孔纳米复合粒子的表面结构。如图 1 所示, 573 cm^{-1} 处的吸收峰为 Fe_3O_4 的 $\text{Fe}-\text{O}$ 伸缩振动峰; $3\text{ }400\text{ cm}^{-1}$ 处的出现的吸收峰为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰; $1\text{ }070\text{ cm}^{-1}$ 与 795 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 与 $\text{Si}-\text{O}$ 的特征伸缩振动峰, 该特征峰显示 mSiO_2 已经成功修饰到了 Fe_3O_4 纳米粒子表面。

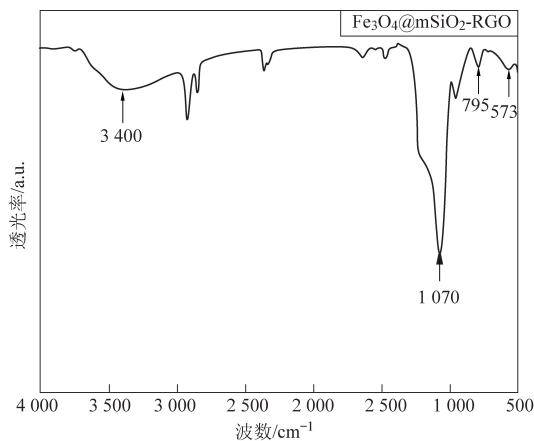


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@mSiO}_2\text{-RGO}$ 纳米粒子的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectrum of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@mSiO}_2\text{-RGO}$ nanoparticles

2.1.2 晶型结构分析

通过 D8 Advance 型号的 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@mSiO}_2\text{-RGO}$ 纳米粒子晶型结构进行分析研究。如图 2 所示, 对比标准卡片

(JCPDS no. 19-629): 30.19° 、 35.39° 、 43.15° 、 56.87° 、 62.58° 处的衍射峰与磁铁矿 Fe_3O_4 的 (220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面一致, 表明了复合物中 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的存在。在 2θ 为 22.7° 时存在一个宽泛的峰, 表明了复合物中 RGO 的存在。由于包裹的 mSiO_2 不定型, 故在该谱图中尚未体现出来。

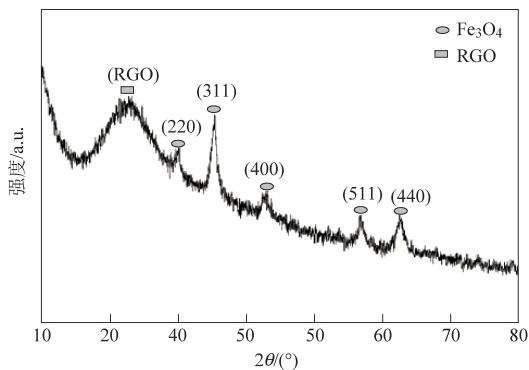
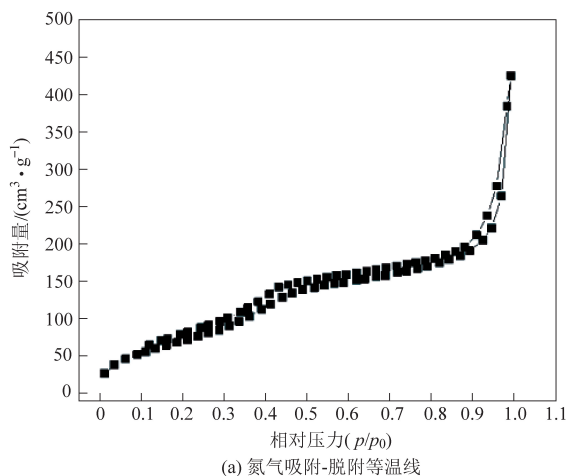
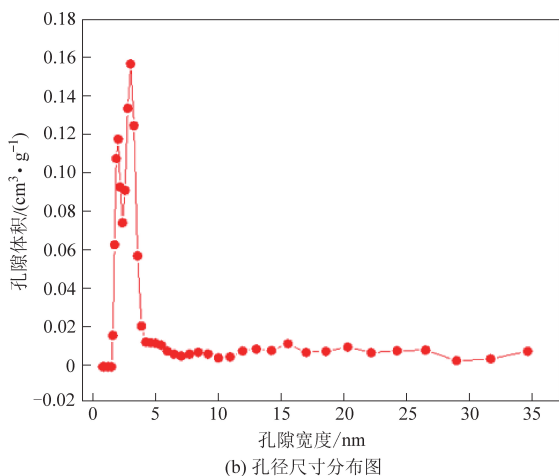


图2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 纳米粒子的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ nanoparticles



(a) 氮气吸附-脱附等温线



(b) 孔径尺寸分布图

图3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 纳米粒子的氮气吸附-脱附等温线及孔径尺寸分布图

Fig.3 The nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ nanoparticles

mSiO_2 包裹在 Fe_3O_4 磁流体上后, 共同附着在 RGO 上, 制备出的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 磁性纳米复合材料在无外加磁场的作用下, 如图 4(d) 所示, 此时的溶液呈现出均匀分布的状态。在外加磁场即磁铁的作用下, 如图 4(e) 所示, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 磁性纳米复合材料沉降至烧杯底部, 上层液体澄清透明。结果显示制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 纳米粒子具有较好的磁响应性能, 可通过外加磁铁将其从溶液中分离并回收。

2.2 对 Fe^{3+} 吸附性能研究

2.2.1 不同反应时间对吸附性能的影响

量取 25 mL 浓度为 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 溶液

2.1.3 介孔分析

通过氮气吸附-脱附法对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 的孔结构特性进行了研究。相应的吸附-脱附等温曲线和孔径尺寸分布曲线如图 3 所示。由图 3(a) 可见, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 具有 IV 型吸附-脱附等温线, 这反映了样品中均匀分布的介孔结构。此外, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 的等温线具有明显的 H1 型滞回线, 表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 的孔为圆柱形且是开放的。图 3(b) 表明该材料属于介孔结构, 且孔径分布相对较窄。

2.1.4 磁性能分析

磁流体不仅是一种稳定的胶状液体, 也是一种新型的功能材料, 既具有液体的流动性又具有固体磁性材料的磁性。通过强磁铁对 Fe_3O_4 磁流体磁性能进行分析, 如图 4(a、b、c) 所示, Fe_3O_4 磁流体在静态时无磁性吸引力, 当外加磁场作用时, 才表现出磁性, 同时还具有液体的流动性, 通常在离心力及磁场的作用下, 既不沉降, 也不凝聚。将

置于试样瓶中并加入 24 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 磁性纳米材料。将试样瓶放入气浴恒温振荡器中反应 10、20、30、40、50、60、70 min 后置于强性磁铁块上使其完全沉降后, 吸取上层清液, 测其吸光度并计算吸附量与吸附效率(如图 5)。

由图 5 可知, 在初始吸附阶段, 10~40 min 内 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 磁性纳米复合材料对 Fe^{3+} 的吸附急剧上升, 随着时间的增加, 吸附量与吸附效率逐渐呈现平稳上升的趋势且在反应时间为 40 min 时达到最大值。40 min 以后吸附量几乎恒定, 略有轻微波动可能是由吸附过程中存在的少量解吸引起的。此时吸附剂处于饱和状态, Fe_3O_4

@ mSiO_2 -RGO 磁性纳米复合材料表面没有多余

的吸附位点与 Fe^{3+} 相结合。



(a) Fe_3O_4 磁流体竖直放置于磁铁上



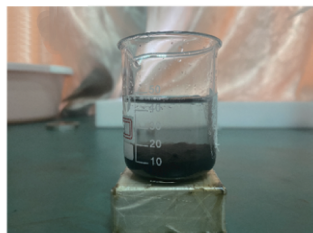
(b) 磁铁放于 Fe_3O_4 磁流体侧面



(c) Fe_3O_4 磁流体平放于磁铁上



(d) Fe_3O_4 @ mSiO_2 -RGO 悬浮液



(e) Fe_3O_4 @ mSiO_2 -RGO 悬浮液放置于磁铁上 1 min

图 4 样品的磁性效果图

Fig.4 The magnetic effect diagrams of samples

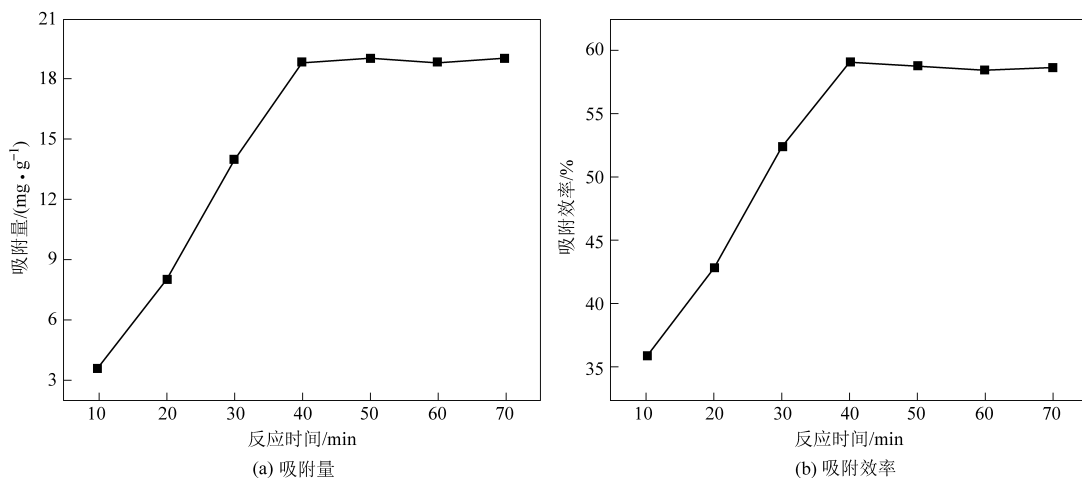


图 5 Fe_3O_4 @ mSiO_2 -RGO 磁性纳米材料吸附性能

Fig.5 Adsorption performance of magnetic nanoparticles Fe_3O_4 @ mSiO_2 -RGO

2.2.2 吸附结果分析

通过加入 Fe_3O_4 @ mSiO_2 -RGO 吸附剂对废水中的 Fe^{3+} 进行吸附, 吸附效果如图 6 所示。图 6 (a) 为未加入吸附剂时, 不同浓度 Fe^{3+} 溶液的颜色变化示意图, 如图所示, 从左到右随着 Fe^{3+} 浓度的增加, 溶液颜色也不断增加。图 6 (b) 为加入 Fe_3O_4 @ mSiO_2 -RGO 磁性介孔纳米复合材料后的溶液颜色变化示意图, 可以看出加入吸附剂后, 溶液虽变得浑浊但随着 Fe^{3+} 浓度的增加, 溶液颜色也不断加深。图 6 (c) 为吸附 40 min 经磁铁富集吸附剂后的溶液颜色变化示意图, 在磁铁块上静置一段时间后, 吸附剂将溶液中的 Fe^{3+} 吸附使其

沉降, 溶液逐渐变得澄清。由此可见 Fe_3O_4 @ mSiO_2 -RGO 磁性介孔纳米复合材料对溶液中的 Fe^{3+} 有较强的吸附能力。

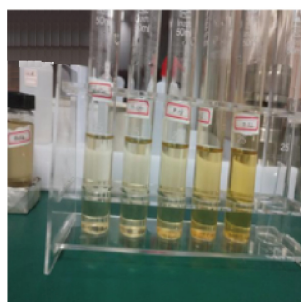
2.2.3 不同溶液浓度对吸附性能的影响

配置浓度分别为 0.01、0.02、0.04、0.08、0.16、0.32 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 溶液。量取 25 mL 不同浓度的铁离子溶液于试样瓶中并加入 24 mg Fe_3O_4 @ mSiO_2 -RGO, 将试样瓶放入气浴恒温振荡器中反应 40 min 后放到强性磁铁块上使其沉降。取上层清液测其吸光度并计算吸附量与吸附效率。

由图 7 可知, 当溶液浓度在 0.01~0.04 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, Fe_3O_4 @ mSiO_2 -RGO 磁性纳米粒子对

溶液中 Fe^{3+} 的吸附量不断增大, 吸附效率也不断增大, 并在 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最高点, 此时吸附量超过 $18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附效率超过 60%; 在 $0.04 \sim 0.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 吸附量和吸附效率呈现一种下降的趋势; 在浓度超过 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 吸附达

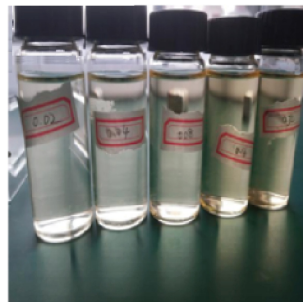
到饱和, 吸附量和吸附效率几乎恒定略有少许下降。由此可知 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 磁性纳米粒子对溶液中 Fe^{3+} 有一定的吸附能力并在溶液浓度为 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸附效率最佳, 吸附量最大。



(a) 未加吸附剂时不同浓度 Fe^{3+} 溶液



(b) 加入吸附剂后的悬浮液



(c) 吸附 40 min 后效果

图 6 吸附反应前后溶液的实际效果图

Fig.6 The actual treatment effect of the solution before and after the adsorption reaction

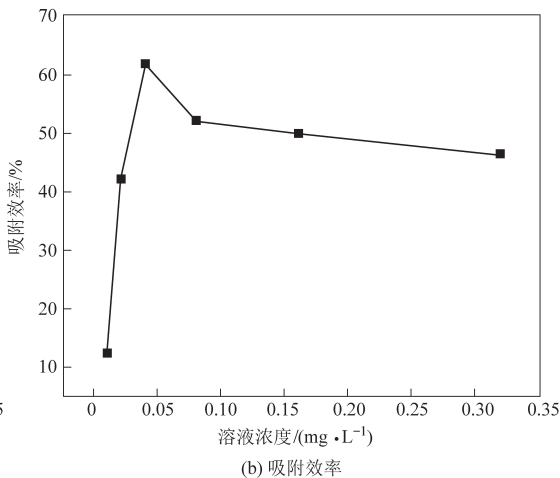
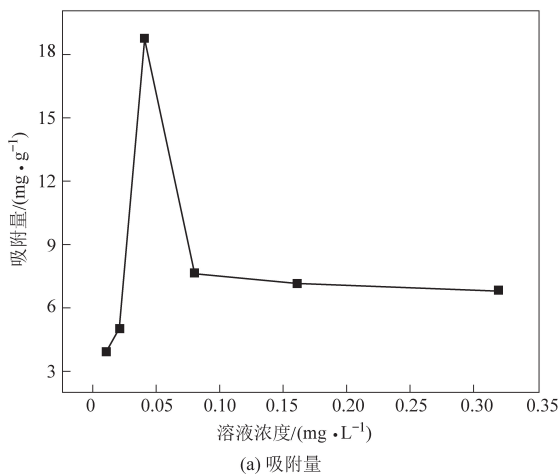


图 7 吸附剂溶液浓度与吸附效果的关系

Fig.7 The relationship between the Fe^{3+} concentration and the adsorption effect

2.2.4 不同吸附剂的量对吸附性能的影响

量取 25 mL 浓度为 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 标准溶液的溶液于试样瓶中并分别加入 3、6、9、12、15、18、21、24、27、30、33、36、39、42、45 mg 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 磁性纳米粒子。将试样瓶放入气浴恒温振荡器中反应 40 min 后放到强性磁铁块上使其沉降。沉降完全后, 吸取上层清液测量其吸光度并计算吸附量与吸附效率。

由图 8 可知, 当溶液浓度和反应时间不变的条件下, 吸附剂投加量在 3~24 mg 范围内时, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 磁性纳米粒子对溶液中 Fe^{3+} 的吸附量随着吸附剂投加量的增加而增大。在吸附剂质量为 24 mg 时, 吸附效率达到最大值。当超过 24 mg 后吸附量呈现下降趋势, 这是由于对于 25 mL 初始浓度 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 溶液, 吸附剂

投加量为 24 mg 时, 吸附剂达到吸附饱和状态, 虽然存在少量的解吸, 但所吸附的 Fe^{3+} 的量几乎恒定, 因此随着吸附剂投加量的逐渐增大, 吸附量反而下降。由此可见, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 磁性纳米粒子对溶液中 Fe^{3+} 的吸附量受吸附剂质量的影响, 在吸附剂质量为 24 mg 时吸附效果最好。

2.2.5 吸附剂循环利用性

为了评估 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 磁性纳米粒子的实际应用价值, 通过 4 次连续的吸附-解吸实验, 探究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 磁性纳米粒子对 Fe^{3+} 的循环利用性能, 吸附-脱附 Fe^{3+} 离子的结果如表 1 所示。经过连续的循环实验后, 如图 9 所示, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 对 Fe^{3+} 的最大吸附量略微降低。导致吸附量降低的原因可能是由于吸附剂上 Fe^{3+} 离子的不完全解吸以及吸附剂在循环实验

过程中的质量损失。此外, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2 - \text{RGO}$ 所具备的磁性优势能使其从水溶液中快速分离, 在一定程度上可减少吸附剂的质量损失。因此,

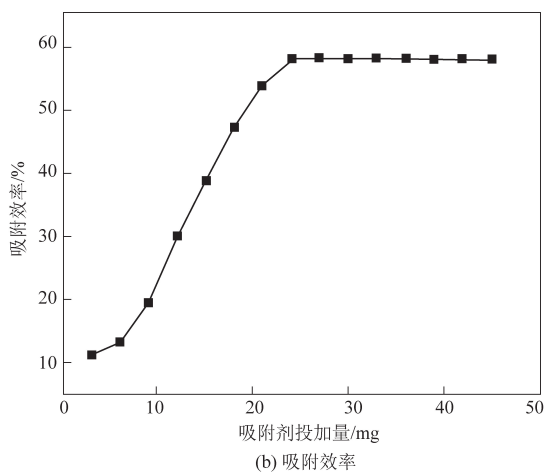
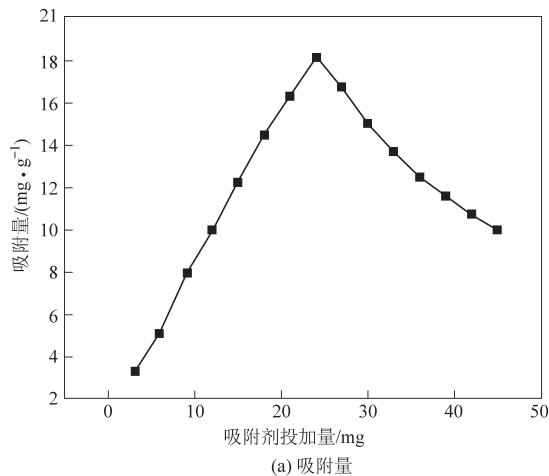


图 8 吸附剂投加量与吸附性能的关系

Fig.8 The relationship between adsorbent dosage and adsorption performance

表 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2 - \text{RGO}$ 循环吸附-脱附 Fe^{3+} 的结果

Table 1 The cyclic adsorption-desorption results of

$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2 - \text{RGO}$ for Fe^{3+}

循环次数	吸附量/(mg · g ⁻¹)	脱附量/(mg · g ⁻¹)
0	0.062 52	0
1	0.057 65	0.004 87
2	0.052 77	0.009 75
3	0.045 47	0.017 05
4	0.030 83	0.031 69

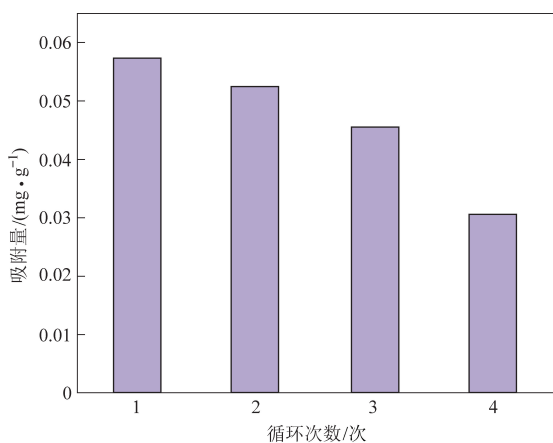


图 9 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2 - \text{RGO}$ 吸附 Fe^{3+} 的循环利用结果图

Fig.9 The recycling result of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2 - \text{RGO}$ adsorption of Fe^{3+}

2.2.6 吸附机理

使用准一级动力学模型和准二级动力学模型, 分析 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2 - \text{RGO}$ 纳米材料对 Fe^{3+} 的吸附动力学。准一级动力学及准二级动力学模型

根据循环实验结果表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2 - \text{RGO}$ 对 Fe^{3+} 具有很好的吸附-脱附性能, 对水溶液中 Fe^{3+} 离子的去除具有较高的实际应用前景。

分别如式(1)和(2)所示:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

其中: q_e 为吸附平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_t 为 t 时刻的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_1 为一级吸附速率常数, $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; 以 $\ln(q_e - q_t)$ 对 t 作图, 进行线性拟合。

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

其中: k_2 为二级速率常数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$; 以 t/q_t 对 t 作图, 进行线性拟合; 根据线性拟合参数 R^2 判断是否符合准二级动力学模型。

综合单因素实验、吸附动力学实验结果推测 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2 - \text{RGO}$ 磁性介孔纳米复合材料对 Fe^{3+} 的吸附机理为:

(1) 物理吸附: $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2 - \text{RGO}$ 磁性介孔纳米复合材料对 Fe^{3+} 吸附过程中, 常温下的吸附率数值较大, 表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2 - \text{RGO}$ 磁性介孔纳米复合材料和 Fe^{3+} 之间存在范德华力。

(2) 化学吸附: $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2 - \text{RGO}$ 磁性介孔纳米复合材料对 Fe^{3+} 吸附过程中, 其准二级吸附速率方程的 R^2 为 0.986 49 高于准一级动力学方程的 R^2 , 说明吸附过程符合准二级动力学模型。准二级动力学模型认为化学吸附控制着整个吸附过程, 表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2 - \text{RGO}$ 磁性介孔纳米复合材料对 Fe^{3+} 的吸附为化学吸附。

因此, 推断 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2 - \text{RGO}$ 磁性介孔纳米复合材料对 Fe^{3+} 吸附过程中既有物理吸附又有化学吸附。

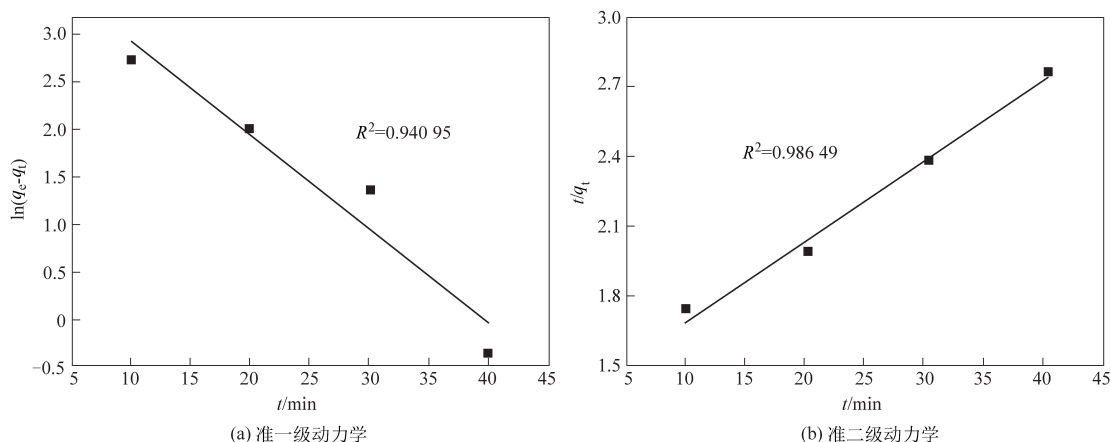


图 10 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 吸附剂对 Fe^{3+} 吸附的动力学拟合直线

Fig.10 Fitting line for the kinetics of Fe^{3+} adsorption by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$

3 结 论

本文通过在还原氧化石墨烯表面负载介孔二氧化硅包裹四氧化三铁纳米粒子制备得到了易于固液分离的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 磁性介孔纳米复合材料,并将该磁性复合材料作为吸附剂,研究了其对水中三价铁离子的吸附情况。结果表明,制备得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 磁性介孔纳米复合材料对 Fe^{3+} 具有良好的吸附效果,在吸附时间为 40 min,吸附剂质量为 24 mg,溶液浓度为 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时吸附效果达到最佳,这是由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 磁性纳米粒子对 Fe^{3+} 的吸附过程中既有物理吸附又有化学吸附,存在吸附及解吸的双重作用。根据循环实验结果表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 是稳定的,不仅可以回收再用,而且循环多次后依然具有良好的吸附效果。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2\text{-RGO}$ 磁性介孔纳米复合材料制备方法简单,成本低廉,在众多的吸附剂中具有一定的经济优势。此外,高饱和磁化强度使其易从水体中分离,既避免了对水体的二次污染,又可节约资源,具有较好的应用潜能,有望应用于实际重金属废水净化中。

参考文献

- [1] 张维蓉, 张梦然. 当前我国水污染现状、原因及应对措施研究 [J]. 水利技术监督, 2020 (6): 93-98.
- [2] 陈小敏, 姜维, 李翔, 等. 工业废水活性炭深度处理的研究 [J]. 能源环境保护, 2019, 33 (1): 29-32.
- [3] 张嫦, 吴立考, 高维宝, 等. 工业废水中重金属离子的处理方法研究 [J]. 能源环境保护, 2003 (5): 25-27.
- [4] Samanta P, Let S, Mandal W, et al. Luminescent metal-organic frameworks (LMOFs) as potential probes for the recogni-

- tion of cationic water pollutants [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2020 (9): 1801-1821.
- [5] Xie W, Xu M Y, Jiang W, et al. A stable Cd metal-organic framework as efficient fluorescent probe for sensing Fe^{3+} in water [J]. Inorganica Chimica Acta, 2021, 528: 120635.
- [6] 侯秀娟. 浅谈水中重金属的污染来源和危害及去除方法 [J]. 饮料工业, 2019, 22 (5): 73-77.
- [7] 柯灵非, 黄修玮. 高级催化氧化技术在水处理中的研究进展 [J]. 能源环境保护, 2020, 34 (4): 17-21.
- [8] 陈彪, 吴光辉, 范伟, 等. 重金属废水处理技术研究 [J]. 中国标准化, 2019 (2): 245-246.
- [9] Barrera-Díaz C E, Lugo-Lugo V, Bilyeu B. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012 (223): 1-12.
- [10] Mahmoud A, Hoadley A F. An evaluation of a hybrid ion exchange electrodialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater [J]. Water Research, 2012 (46): 3364-3376.
- [11] Morishita K, MacLean J L, Liu B, et al. Correlation of photobleaching, oxidation and metal induced fluorescence quenching of DNA - templated silver nanoclusters [J]. Nanoscale, 2013 (5): 2840-2849.
- [12] Pang F M, Kumar P, Teng T T, et al. Removal of lead, zinc and iron by coagulation-flocculation [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011 (42): 809-815.
- [13] Wang R, Guan S, Sato A, et al. Nanofibrous microfiltration membranes capable of removing bacteria, viruses and heavy metal ions [J]. Journal of Membrane Science, 2013 (446): 376-382.
- [14] 石通杉, 江峰, 孙伟. 硅胶负载二氧化锰吸附重金属的研究 [J]. 矿产保护与利用, 2020, 40 (1): 42-47.
- [15] 杨晶, 李丽, 季必霄, 等. 生物炭吸附废水中重金属研究进展 [J]. 能源环境保护, 2020, 34 (6): 1-7.
- [16] 王璐瑶. 改性粘土矿物对重金属吸附的研究进展 [J]. 农业与技术, 2020, 40 (12): 18-19.

- [17] 王佳, 李源, 张治权, 等. 纳米四氧化三铁制备及其应用 [J]. 低碳世界, 2021, 11 (7): 231-232.
- [18] 肖治国, 成岳, 唐伟博, 等. 核壳磁性纳米粒子在环境治理中的应用进展 [J]. 材料导报, 2019, 33 (13): 2174-2183.
- [19] 李照坤, 王晓丽, 彭士涛, 等. 化学改性纤维素吸附重金属的研究进展 [J]. 能源环境保护, 2021, 35 (2): 1-6.
- [20] 段正洋, 刘树丽, 徐晓军, 等. 磁性 Fe_3O_4 粒子的制备、功能化及其在重金属废水中的应用 [J]. 化工进展, 2017, 36 (5): 1791-1801.
- [21] Cheng M, Wang Z K, Lv Q, et al. Preparation of amino-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mSiO}_2$ core-shell magnetic nanoparticles and their application for aqueous Fe^{3+} removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 341: 198-206.
- [22] 赵国平, 莫尊理, 王博, 等. 磁性 Fe_3O_4 纳米复合材料的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2015, 43 (6): 10-13.
- [23] 王卫文. 氯化铁改性活性炭吸附 Cr (VI) 的性能研究 [J]. 能源环境保护, 2015, 29 (6): 7-13.
- [24] 戴冰. 介孔二氧化硅的制备及对水中锑 (Ⅲ) 的吸附性能研究 [D]. 苏州: 苏州大学, 2019: 1-63.
- [25] Fan Z, Kai W, Yan J, et al. Facile synthesis of graphene nanosheets via Fe reduction of exfoliated graphite oxide [J]. American Chemical Society Nano, 2011, 5 (1): 191-198.
- [26] Nundy S, Ghosh A, Nath R, et al. Reduced graphene oxide (RGO) aerogel: Efficient adsorbent for the elimination of antimony (III) and (V) from wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 420: 126554.