



移动扫码阅读

陈卓涵,岳喜龙,朱炳龙,等. 石墨烯基磁性纳米吸附剂的制备及性能研究[J].能源环境保护,2022,36(2):75-81.

CHEN Zhuohan, YUE Xilong, ZHU Binglong, et al. Preparation of graphene-based magnetic nano-adsorbent and its performance research[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(2): 75-81.

石墨烯基磁性纳米吸附剂的制备及性能研究

陈卓涵¹, 岳喜龙², 朱炳龙¹, 赵雨¹, 曾诗豪¹, 张莹¹, 任芳¹, 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 MnO_4^- , 采用水热法合成 Fe_3O_4 -RGO, 以乳液-凝胶法引入 SiO_2 修饰 Fe_3O_4 , 通过接枝 EDTA 增强材料的吸附性能, 最终制备出 $Fe_3O_4@SiO_2@EDTA$ -RGO 纳米吸附剂。利用透射电子显微镜、X-射线衍射、磁回收对该吸附剂形貌、晶型结构及磁性能进行了表征, 考察了吸附时间、吸附剂投加量和初始浓度对 MnO_4^- 吸附效果影响。结果表明:该吸附剂晶型结构良好, 形貌规整, $Fe_3O_4@SiO_2$ 平均粒径约为 108 nm, 均匀负载于 RGO 表面, 无明显团聚现象; 在吸附时间为 80 min、吸附剂投加量为 0.5 mg、 MnO_4^- 离子溶液初始浓度为 3 mg/L 的条件下, 吸附效果最佳, 吸附反应符合准二级动力学模型, 经 5 次循环使用后, 该吸附剂对 MnO_4^- 离子的去除率仍然达到 85.23%。

关键词:磁性纳米材料; MnO_4^- ; 吸附性能; 循环再用

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2022)02-0075-07

Preparation of graphene-based magnetic nano-adsorbent and its performance research

CHEN Zhuohan¹, YUE Xilong², ZHU Binglong¹, ZHAO Yu¹, ZENG Shihao¹, ZHANG Ying¹, REN Fang¹, 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 remove MnO_4^- from wastewater effectively, Fe_3O_4 -RGO was synthesized by hydrothermal method. SiO_2 was introduced to modify Fe_3O_4 via the emulsion-gel method, and the adsorption performance of the material was enhanced by grafting EDTA. Finally, a magnetic nano-manganese removal agent $Fe_3O_4@SiO_2@EDTA$ -RGO was obtained. The morphology, crystal structure and magnetic properties were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and magnetic recovery experiment. The effects of adsorption time, adsorbent dosage and initial concentration on MnO_4^- adsorption were investigated. The results showed that the adsorbent had good crystal structure and regular morphology. $Fe_3O_4@SiO_2$, with an average particle size of about 108 nm, was uniformly loaded on the surface of RGO without obvious agglomeration. When the adsorption time was 80 min, the dosage of adsorbent was 0.5 mg and the initial concentration of MnO_4^- solution was 3 mg/L, the adsorption effect was the best, and the adsorption reaction conformed to the pseudo-second-order

收稿日期: 2021-12-17; 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(11610412123); 2021年大学生创新创业训练计划江苏省重点项目(2021111463009Z); 2021年江苏理工学院研究生实践创新项目(XSJCX21-65)

第一作者简介: 陈卓涵(2001-), 女, 江西九江人, 本科在读, 主要研究方向为磁性 Fe_3O_4 复合材料的制备及性能研究。E-mail: 1021227063@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

kinetic model. The removal rate of MnO_4^- was still as high as 85.23% after 5 cycles of use.

Key Words: Magnetic nanomaterials; MnO_4^- ; Adsorption performance; Recycle

0 引言

日益发展的工业和高新技术产业在带来巨大经济效益的同时,给环境也造成巨大的危害^[1]。环境对绝大多数重金属的受纳能力有限,一旦超过环境承载力就会引起生态失衡^[2-3]。以锰污染^[4]为例,采锰的矿场、金属冶炼厂等涉及锰元素使用及加工的产业排放的含锰的废水、废气、废渣,造成的锰污染问题不容忽视。大气中的锰可进入水体和土壤,在土壤中不断累积,尤其是酸性土壤对大气中的锰极为敏感,土壤中过量的锰在微生物的作用下会被植物吸收,据研究,当植物含锰量超过 600 mg/kg 时就可能发生毒害作用,植物体累积的锰又随食物链进行生物累积,最终进入人体,造成人体神经系统的损伤,一旦锰的摄入量为 5~10 g 时可致死亡^[5]。因此,设计和制备一种能够在水体中进行快速高效吸附高锰酸根离子的吸附剂显得尤为重要。

近年来,研究人员已经开发了多种从废水中去除高锰酸根离子的方法,例如化学沉淀法、电化学法、生物法、吸附法等^[6]。其中,吸附法操作简单且去除效率高,运行成本低,是目前最有发展前景的方法之一。然而,一些传统的吸附剂如活性炭、活性氧化铝、硅胶^[7]等,虽然具有大的比表面积、化学性质稳定、选择性好等优点,但不易从水体有效分离,易对水体造成二次污染。纳米材料的迅速发展有效解决了这些问题^[8],磁性 Fe_3O_4 纳米材料,因其具有原材料易得、性能稳定、灵敏度高、易分离富集等优点被广泛用于水环境治理领域^[9-10]。然而, Fe_3O_4 磁性纳米粒子长时间暴露于环境中易发生氧化,故常通过表面修饰、负载包覆构筑复合材料等方式对 Fe_3O_4 材料进行保护。石墨烯(GO)是一种二维碳纳米材料,包含羟基、羧基等含氧官能团,由于片层间易发生聚集,故常负载金属氧化物等形成复合粒子,如 $\text{RGO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ ^[11]、 $\text{RGO}-\text{ZnO}$ ^[12]等,此外,二氧化硅(SiO_2)^[13]由于其具有易变形性,良好的化学稳定性及亲水性,也已被广泛用作 Fe_3O_4 纳米材料的表面改性剂。

基于此,本文以氧化石墨烯(GO)为原料,经氧化还原法制备 RGO,通过一步水热法负载 Fe_3

O_4 制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{RGO}$ 复合材料,接着包裹 SiO_2 后接枝 EDTA 得到磁性纳米吸附材料^[14] ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{EDTA}-\text{RGO}$)。采用透射电子显微镜(TEM),X-射线衍射仪(XRD),振动样品磁强计(VSM)等对吸附剂进行表征,通过改变吸附条件(吸附剂投加量、高锰酸根离子初始浓度等)研究吸附剂对高锰酸根离子的吸附性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

氧化石墨烯(GO)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、乙酸钠(NaAc)、水合肼、乙二醇、一缩二乙二醇、六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、正硅酸乙酯、氨水、无水乙酸钠、无水乙醇、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、高锰酸钾,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),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),实验室纯水系统(Basic-Q15-IT 上海和泰仪器有限公司),循环水式多用真空泵(SHZ-III 南京嘉美伦科学仪器有限公司),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)。

1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{EDTA}-\text{RGO}$ 磁性纳米吸附剂的制备

1.3.1 RGO 的制备

准确称取 70 mg GO 粉末、70 mg 十二烷基苯磺酸钠置于烧杯中,加入 70 mL 去离子水,28 kHz 超声处理 30 min。接着在上述溶液中加入 250 μL 质量比 80% 的水合肼溶液,继续超声搅拌 5 min 后转入三颈烧瓶,在 80 $^\circ\text{C}$ 的水浴条件下搅拌 24 h,搅拌速度为 200 r/min。反应结束后冷却至室温,经 3~5 次抽滤、洗涤后冷冻干燥得 RGO。

1.3.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{RGO}$ 的制备

量取 37.5 mL 乙二醇及 37.5 mL 一缩二乙二醇于烧杯中混合,在超声(28 KHZ)搅拌作用下,依次加入 0.21 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.75 g NaAc 以及适量 RGO,待形成均一体系后转入高压釜中,200

℃下反应 8 h, 反应结束后冷却至室温, 采用磁倾析法将产物分离并用乙醇和水洗涤 2~3 次, 室温下晾干即可得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-RGO}$ 纳米材料。

1.3.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-RGO}$ 的制备

首先向制备所得 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-RGO}$ 中加入 80 mL 去离子水和少量浓氨水, 超声 (28 kHz) 分散至溶液充分混合后转入三颈烧瓶中搅拌 (200 r/min), 在搅拌下滴加 0.3 mL TEOS, 准备 20 mL 的乙醇溶液在 5~8 min 内加入烧瓶中, 室温条件下搅拌 12 h。最后将溶液进行磁分离, 将产物用水和乙醇洗涤 2~3 次, 室温条件下干燥, 制备得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-RGO}$ 纳米复合材料。

1.3.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@EDTA-RGO}$

首先将所得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-RGO}$ 纳米粒子经超声分散于 20 mL 超纯水中, 分散完全后转入三颈烧瓶中, 70 ℃ 水浴搅拌 (200 r/min) 下滴加 12 mL 浓度为 0.125 mol/L 的 EDTA 溶液, 滴加完毕后继续反应 2 h。反应完成后, 经磁铁固液分离, 经乙醇和超纯水洗涤 2~3 次, 室温下干燥得 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@EDTA-RGO}$ 磁性纳米除锰剂。

1.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@EDTA-RGO}$ 磁性纳米吸附剂的表征

1.4.1 形貌分析

通过透射电子显微镜 (TEM) 分析实验样品的形貌。将样品加入乙醇中超声分散均匀后滴加到铜网上, 自然晾干后进行测试。

1.4.2 晶型分析

通过 Advance D8 型 X-射线粉末衍射仪 (XRD) 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@EDTA-RGO}$ 磁性纳米粒子进行晶型分析, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, 扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$, 观察所得衍射峰型。

1.4.3 磁回收分析

借助磁铁的外加强磁性吸附 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@EDTA-RGO}$ 纳米粒子混合液, 观察纳米粒子混合液在吸附前后的沉降情况。

1.5 吸附实验

1.5.1 溶液配制

高锰酸钾溶液: 准确称取高锰酸钾 0.115 1 g 置于烧杯中用去离子水溶解, 转置 100 mL 的容量瓶中定容, 量取 1 mL 配制的高锰酸钾溶液于 100 mL 容量瓶中, 用去离子水定容得到浓度为 3 mg/L 的高锰酸钾储备液模拟待深度处理的含锰工业废水 (锰含量 ≤ 5 mg/L)。

1.5.2 吸附量的计算

称取一定量制得的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@EDTA-RGO}$ 磁性纳米材料于不同浓度梯度的高锰酸钾溶液中, 控制不同的反应时间, 在 25℃ 气浴恒温振荡器中震荡, 取出后在外加磁场下使吸附剂从溶液中分离出来, 用紫外分光光度计测吸光度, 对照标准曲线, 计算出吸附量。

公式如式 (1):

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式 (1) 中: Q ——达到吸附平衡后的吸附容量, mg/g;

C_0 —— MnO_4^- 的起始浓度, mg/L;

C_e ——达到吸附平衡时的 MnO_4^- 浓度, mg/L;

V —— MnO_4^- 溶液的体积, L;

m ——吸附剂的质量, g;

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@EDTA-RGO}$ 对 MnO_4^- 的去除率公式如式 (2):

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@EDTA-RGO}$ 磁性纳米吸附剂的透射电镜 TEM 图, 图中大面积的褶皱状物质为还原氧化石墨烯, 可明显观察到黑色晶体纳米颗粒为 Fe_3O_4 纳米粒子, 纳米粒子周围包裹的浅色部分为 SiO_2 , 其平均粒径约为 108 nm (图 2)。 SiO_2 均匀地包覆在磁性纳米粒子表面, 形成表面平滑分散性能良好的石墨烯基磁性纳米材料, 磁性纳米粒子 Fe_3O_4 均匀地负载在 RGO 表面, 无明

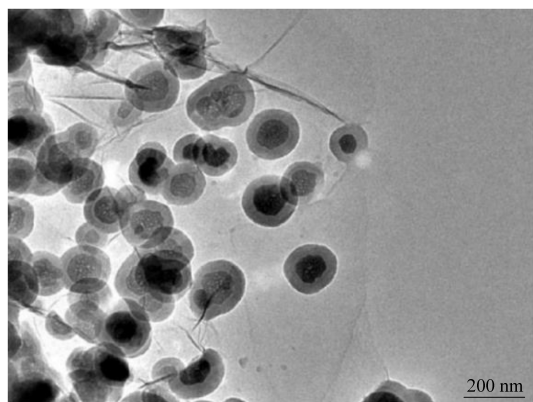


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@EDTA-RGO}$ 磁性纳米吸附剂的 TEM 图

Fig.1 TEM image of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{@EDTA-RGO}$ magnetic nano-adsorbent

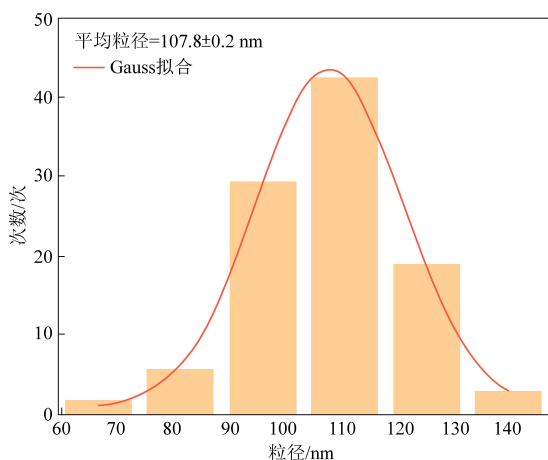


图2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 磁性纳米吸附剂的粒径分布图

Fig.2 Particle size distribution of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ magnetic nano-adsorbent

显团聚现象,从以上材料的表征分析可见 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-RGO}$ 已成功被制备出来。

2.2 XRD 分析

通过 XRD 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 纳米粒子的晶型结构进行分析,如图 3 所示,在 2θ 值为 30.2° 、 35.2° 、 43.1° 、 57.0° 、 62.3° 处出现强烈衍射峰,峰型明显且尖锐,分别对应 (220) (311) (400) (511) 和 (440) 的晶面,与 Fe_3O_4 的 JCPDS-19-0629 标准卡片基本一致,表明了复合物中有 Fe_3O_4 纳米粒子的存在。在 2θ 值为 21.7° 处产生的宽泛峰来自 RGO,表明了复合物中 RGO 的存在。XRD 表征图中没有明显的 SiO_2 的衍射峰,可能是由于 SiO_2 出现的位置与 RGO 的宽泛峰重合^[8],故在该谱图中尚未体现出来。

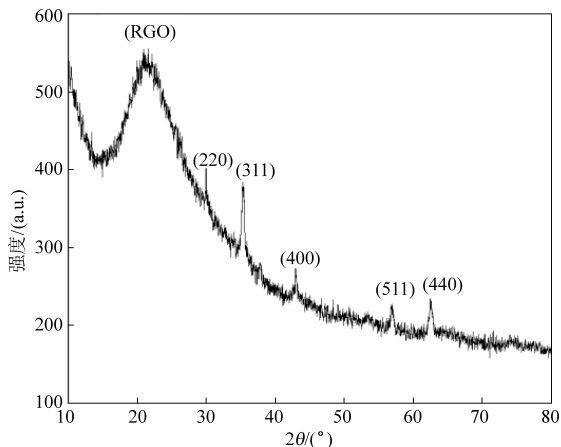


图3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 纳米吸附剂的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ nano-adsorbent

2.3 磁性能分析

如图 4 所示,(a) 为未经磁铁吸附的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 纳米材料混合液,此时溶液处于一种均匀分布的状态,(b) 为外加磁铁吸附 1 min 左右后的混合液,此时混合液中的纳米粒子在磁铁的作用下基本沉淀,纳米吸附剂在烧杯底部聚集,表现出良好的磁响应性能。这一优点也使得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 纳米吸附剂在后期的水处理应用中能通过外加磁场的作用顺利从处理体系中分离出来,不会造成水体的二次污染。

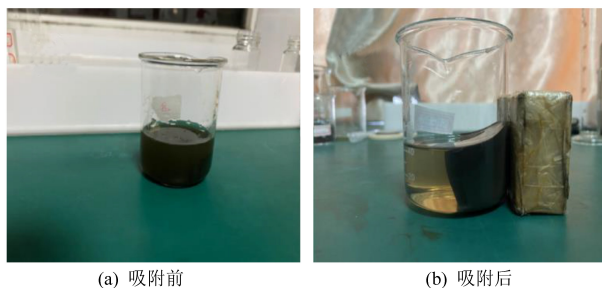


图4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 悬浮液磁铁吸附前后对比图

Fig.4 Comparison of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ suspension before and after magnet adsorption

2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 复合材料对 MnO_4^- 的吸附性能研究

2.4.1 不同吸附时间对吸附性能的影响

移取 10 等份 20 mL 预先配制好的 MnO_4^- 溶液加入玻璃瓶中,分别加入 0.5 mg 磁性纳米除锰剂,超声分散后置于 25°C 、160 r/min 的气浴恒温振荡器中分别振荡 10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 min,振荡结束后经磁倾析将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 富集在玻璃瓶底部,上清液经紫外分光光度计测得吸光度并依据标准曲线方程 ($y = 0.0709x - 0.0022$, $R^2 = 0.9996$) 计算吸附量。 MnO_4^- 的吸附量随时间的变化情况如图 5 所示。在初始吸附阶段,10~40 min 内 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 复合材料对 MnO_4^- 的吸附急剧上升,随着时间的增加,吸附量逐渐呈现平稳上升的趋势,80 min 时吸附量达到最大值,此时溶液中 MnO_4^- 的去除率为 95.47%,残留锰的含量为 0.06 mg/L,小于我国生活饮用水标准中锰的含量 (0.1 mg/L 以下),当吸附时长为 90 min 及 100 min 时,吸附量有少许下降,可能是由吸附过程中存在的少量解吸引起的。

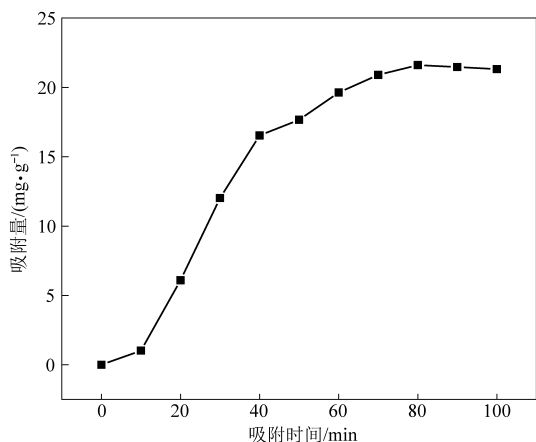


图5 吸附时间的影响 (MnO_4^- 初始浓度为 3 mg/L , 吸附剂投加量为 0.5 mg)

Fig.5 The effect of adsorption time (Initial concentration of MnO_4^- is 3 mg/L , and the dosage of adsorbent is 0.5 mg)

2.4.2 不同溶液浓度对吸附性能的影响

配置初始浓度分别为 0.5 、 1 、 1.5 、 2 、 2.5 、 3 mg/L 的 MnO_4^- 溶液, 分别取 20 mL 的 MnO_4^- 溶液模拟含锰废水加入玻璃瓶中。向这 6 份溶液中分别加入 0.5 mg 纳米除锰剂, 超声分散后置于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 160 r/min 的气浴恒温振荡器中振荡 80 min , 振荡结束后经磁倾析将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 富集在玻璃瓶底部, 上清液经紫外分光光度计测得吸光度并计算吸附量。如图 6 所示, 吸附能力随着 MnO_4^- 溶液浓度的增加而迅速增加, 在浓度为 $2.5\sim 3.0 \text{ mg/L}$ 时, 吸附量为 70 mg/g 达到最高点。由此可见, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 磁性纳米吸附剂对 MnO_4^- 具有很好的吸附性能, 这可能是由于修

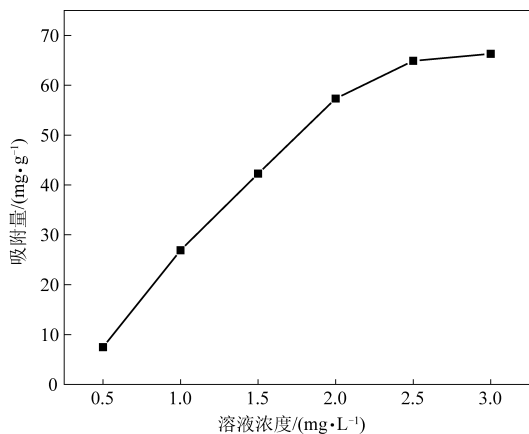


图6 MnO_4^- 溶液浓度的影响 (吸附剂投加量为 0.5 mg , 吸附时间 80 min)

Fig.6 The effect of MnO_4^- solution concentration (The dosage of adsorbent is 0.5 mg , and the adsorption time is 80 min)

饰在材料表面的 EDTA 与 MnO_4^- 形成了稳定的螯合物。

2.4.3 吸附剂投加量时吸附性能的影响

移取 6 等份 20 mL 预先配制好的 MnO_4^- 溶液作为含锰废水加入玻璃瓶中, 向这 6 份溶液中分别加入 0.2 、 0.3 、 0.4 、 0.5 、 1 、 2 mg 磁性纳米除锰剂, 超声分散后置于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 160 r/min 的气浴恒温振荡器中振荡 80 min , 振荡结束后经磁倾析将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 富集在玻璃瓶底部, 上清液经紫外分光光度计测得吸光度并计算吸附量。如图 7 所示, 当吸附剂投加量在 $0.2\sim 0.5 \text{ mg}$ 范围内时, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 纳米粒子对溶液中 MnO_4^- 的吸附量不断增加, 并且在 0.5 mg 时达到最大值 71 mg/L 。当超过 0.5 mg 以后, 吸附量呈现下降趋势, 这是由于对于 20 mL 初始浓度 3 mg/L 的 MnO_4^- 溶液, 吸附剂投加量为 0.5 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 MnO_4^- 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。

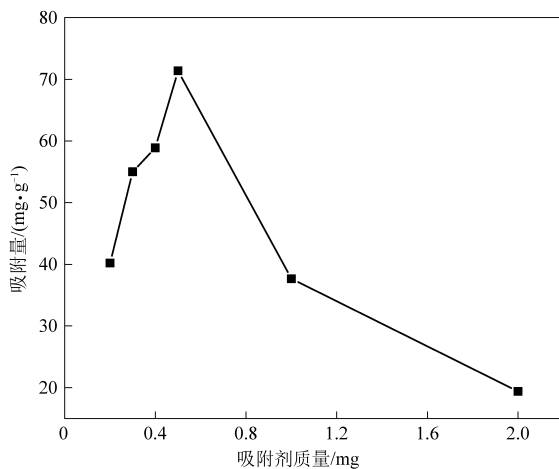


图7 吸附剂投加量的影响 (MnO_4^- 初始浓度为 3 mg/L , 吸附时间 80 min)

Fig.7 The effect of the adsorbent dosage (MnO_4^- initial concentration is 3 mg/L and the adsorption time is 80 min)

2.4.4 吸附动力学

为研究 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 纳米吸附剂对 MnO_4^- 的吸附动力学, 使用准一级动力学模型 (3)^[15] 和准二级动力学模型 (4)^[16] 分析:

$$\log(Q_{e1} - Q_t) = \log Q_{e1} - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{e2}^2} + \frac{t}{Q_{e2}} \quad (4)$$

上式中: t ——时间, min ;

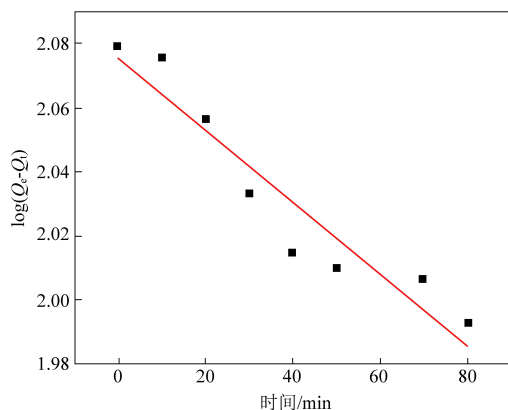
Q_t ——不同时间 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 纳米材料对 MnO_4^- 的吸附量, mg/g ;

k_1 ——准一阶动力学平衡速率常数, min^{-1} ;

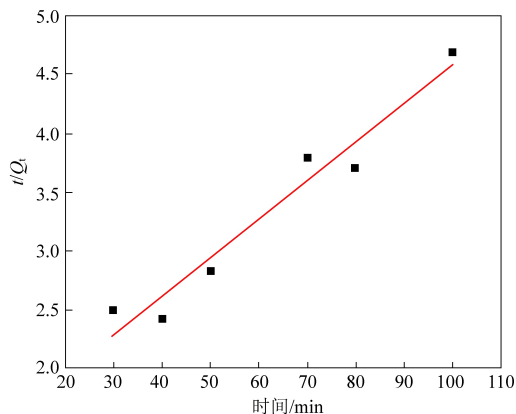
Q_{e1} ——准一阶动力学最大吸附量, mg/g ;

k_2 ——准二阶动力学平衡速率常数, $\text{g}/[\text{mg} \cdot \text{min}]$;

Q_{e2} ——准二阶动力学最大吸附量, mg/g 。



(a) 准一级动力学



(b) 准二级动力学

图 8 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 吸附剂对 MnO_4^- 吸附的吸附动力学模型

Fig.8 Kinetics models of MnO_4^- adsorption on $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ adsorbent

2.4.5 循环实验

利用磁铁将吸附 MnO_4^- 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 富集后经稀 HCl 溶液处理释放出吸附的 MnO_4^- , 再经外磁场富集、洗涤后再生, 将再生的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 继续用于上述的除锰过程, 循环 5 次, 除锰效果如表 1 所示, 可见所制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 循环五次时对 MnO_4^- 的去除率依然能达到 85% 以上, 经透射电镜表征形貌发现, 循环五次后的吸附剂形貌几乎没有变化 (图 9), 可见所制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 是稳定的且可回收再用。

表 1 循环 5 次期间 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 对 MnO_4^- 的去除率

Table 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ removal rate of MnO_4^- during 5 cycles

循环次数/次	0	1	2	3	4	5
去除率/%	95.47	93.86	90.98	89.33	86.71	85.23

3 结 论

本文主要制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 磁性纳米复合材料, 并研究其对废水中 MnO_4^- 的吸附回收性能, 实验结论如下:

(1) 成功制备了磁性纳米除锰剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$, 经理化表征证实所制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$

数据拟合结果如图 8 所示。其中图 8(a) 直线通过 $\log(Q_{e1} - Q_t)$ 对 t 拟合得到, 图 8(b) 直线通过 t/Q_t 对 t 进行拟合获得, 两种模型的相关系数 (R^2) 的值分别为 0.893 0, 0.940 2, 可见准二阶动力学模型拟合与实验结果更吻合, 表明所制得的纳米吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 在吸附 MnO_4^- 时化学吸附起主要作用^[16]。

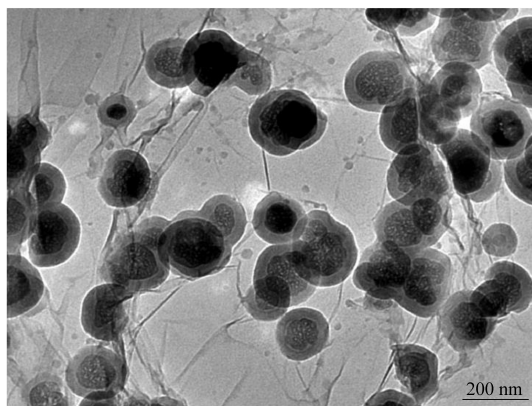


图 9 循环吸附 5 次后 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 吸附剂的 TEM 图

Fig.9 TEM image of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ adsorbent after 5 cycles of adsorption

$\text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 的晶型结构良好, 形貌规整, 其中 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 平均粒径约为 108 nm, 大小均一, 均匀地负载在 RGO 表面, 无明显团聚现象。通过磁性能实验表明所制得的除锰剂具较好的磁响应性能, 可通过外加磁铁将其从溶液中分离并回收, 在实际应用中不会造成二次污染。

(2) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 纳米除锰剂对 MnO_4^- 的吸附性能结果表明, 当吸附时长为 80 min, 吸附剂投加量为 0.5 mg, MnO_4^- 离子溶液浓度为 3 mg/L 时, 吸附剂的吸附效果最佳, 吸附量最大

可达到 70 mg/g 左右。循环实验结果表明所制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 除锰剂是稳定的、可回收再用,循环多次后依然具有良好的吸附效果,去除率高达 85.23%。可见本研究中所采用的制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{EDTA-RGO}$ 纳米除锰剂的方法在大规模工业化生产纳米复合材料领域内具有很大的应用潜能,并且所制备的纳米吸附剂有望应用于实际高锰酸钾废水的深度净化中。

参考文献

- [1] 黄春霞, 黄立幸. 广西锰矿区重金属污染现状及治理对策研究综述 [J]. 能源环境保护, 2021, 35 (1): 1-5.
- [2] 向程. 论我国能源化工城市环境保护策略 [J]. 环境工程, 2020, 38 (11): 276.
- [3] 李俊峰, 李广. 中国能源、环境与气候变化问题回顾与展望 [J]. 环境与可持续发展, 2020, 45 (5): 8-17.
- [4] 滕小华, 刘宇昊, 李克非, 等. 环境锰污染对生物健康的威胁 [J]. 东北农业大学学报, 2021, 52 (1): 90-96.
- [5] 方宇媛, 韩光磊, 许旻, 等. 城镇污水处理厂污泥重金属污染及生态风险分析 [J]. 能源环境保护, 2021, 35 (3): 71-74.
- [6] 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.
- [7] 杨洋. 工业废水中处理重金属应用吸附法的研究 [J]. 化工管理, 2015 (35): 233.
- [8] 王珏. 新型磁性吸附剂的制备及其对水体环境中重金属/染料的吸附性能研究 [D]. 杭州: 浙江农林大学, 2020: 1-10.
- [9] 邓琳静, 刘艳霖, 幸嘉瑜, 等. 水体重金属污染处理研究进展 [J]. 广东化工, 2020, 47 (19): 104-106+114.
- [10] 曾曦, 刘碧雯, 张茜, 等. 磁性生物炭球的制备及其对土壤中 Pb (II) 的吸附性能研究 [J]. 能源环境保护, 2021, 35 (4): 50-57.
- [11] 刘宸瑞. 掺杂硼的还原氧化石墨烯包裹纳米 Fe_3O_4 可见光芬顿降解双酚 A 的研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2020: 1-8.
- [12] 马瑞霄, 周浩, 张燕辉. RGO-ZnO 光催化降解抗生素及还原 Cr (VI) 的研究 [J]. 工业水处理, 2021, 41 (3): 53-56.
- [13] WANG Jiahong, ZHENG Shourong, SHAO Yun, et al. Amine-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 349 (1): 293-299.
- [14] 苑东亮, 程瑞雅. $\text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性纳米复合材料的制备及其对亚甲基蓝吸附性能研究 [J]. 功能材料, 2020, 51 (8): 8019-8023.
- [15] OUYANG Ke, ZHU Chuanhe, ZHAO Ya, et al. Adsorption mechanism of magnetically separable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{graphene oxide}$ hybrids [J]. Applied Surface Science, 2015, 355: 562-569.
- [16] BADRUDDOZA Abu Zayed M, SHAWON Zayed Bin Zakir, TAY Wei Jin Daniel, et al. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{cyclodextrin}$ polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 91 (1): 322-332.