

镍铁氧体/碳纳米管复合材料的制备及其对染料废水的吸附性能

陈海峰 吴雪 李良超* 周琰 范蓓 丁艳

(先进催化材料教育部重点实验室, 浙江师范大学化学系, 金华 321004)

摘要: 用浸渍法制备了镍铁氧体/碳纳米管(NF/MWNTs)复合材料。用 XRD、SEM、TEM、VSM、UV-Vis 等表征了样品的组成、结构、形貌、磁性能和吸附性能。结果表明, 制备的 NF/MWNTs 复合材料保留了碳纳米管优良的吸附性能, 且具有良好的镍铁氧体负载率和优异的磁性能。质量比($m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$)为 1 的 NF/MWNTs 复合材料对亚甲基蓝溶液的最大吸附容量为 $18.87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 其吸附行为符合 Langmuir 和 Freundlich 模型。NF/MWNTs 复合材料对亚甲基蓝溶液的脱色率与溶液温度和 pH 值呈正相关性。此外, NF/MWNTs 复合材料回收容易, 活化处理简便, 可重复使用。

关键词: 镍铁氧体; 碳纳米管; 亚甲基蓝; 吸附; 脱色率

中图分类号: O647.3; TB34

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)02-0337-08

DOI: 10.11862/CJIC.2014.065

Nickel Ferrite/Carbon Nanotubes Composites: Preparation and Adsorption for Dye Wastewater

CHEN Hai-Feng WU Xue LI Liang-Chao* ZHOU Yan FAN Bei DING Yan

(Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials,

Department of Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

Abstract: Nickel ferrite/carbon nanotubes (NF/MWNTs) composites were prepared by impregnation method. The composition, structure, morphology, magnetic property, and adsorption property of the samples were characterized by XRD, SEM, TEM, VSM, UV-Vis, etc. The results indicate that the NF/MWNTs composites not only keep the good adsorption performance of carbon nanotubes, but also have nice loading factor for nickel ferrite and excellent magnetic property. The adsorption behavior of the NF/MWNTs composite with $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ of 1 on methylene blue solution is in accord with Langmuir model and Freundlich model. The maximum adsorption capacity of the composite can reach $18.87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Meanwhile, the temperature and pH value have positive correlation with the discoloration rate of methylene blue solution. In addition, the NF/MWNTs composites can be recovered easily with magnetism and can be activated simply and conveniently for reuse.

Key words: nickel ferrite; carbon nanotubes; methylene blue; adsorption; decoloration rate

染料废水主要包括染料生产废水和印染工业废水。2010 年我国染料产量达 75.6 万吨(占世界染料总产量的 60%), 而在染料的生产、使用过程中约有 10wt%~20wt% 的染料以废水的形式流失到水体中, 即有 7.6 万吨至 15.1 万吨染料以废水的形式直

接进入水体环境^[1]。同时, 染料废水具有色度大、有机污染物含量高、生物毒性大和难生化降解等特点, 且染料正朝着抗光解、抗氧化的方向发展, 是较难处理的工业废水之一^[2-3]。目前处理染料废水的方法主要有: 臭氧处理法^[4]、光降解法^[5]、混凝/絮凝处理

收稿日期: 2013-07-04。收修改稿日期: 2013-10-08。

国家自然科学基金(No.21071125)和金华市科技计划重点项目(No.20101093)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sky52@zjnu.cn, Tel: 13566997210; 会员登记号: S060016574M。

法^[6]、生物处理法^[7]、膜过滤法^[8]和吸附法^[9]等。其中吸附法具有效率高、成本低、操作简单并对有毒物质不敏感等优点^[10],因而吸附法在处理有机污染物废水(包括染料废水)中有着广泛的应用。

碳纳米管(MWNTs)具有比表面积大、空隙结构特殊、机械性能好、化学性质稳定和吸附性能优良等特点,已在废水处理领域引起了高度关注^[11-15]。同时,碳纳米管表面原子配位不饱和,表面活性大,更有利于对有机污染物的吸附^[16-17]。Yao等^[18-19]研究了碳纳米管对亚甲基蓝、甲基橙的吸附性能,25℃时它们的吸附量分别为46.2 mg·g⁻¹和51.7 mg·g⁻¹; Fernando等^[20]的研究表明,多壁碳纳米管对还原红M-2BE染料的吸附行为遵循准1级或准2级动力学吸附模型。尽管碳纳米管的吸附性能十分优良,但由于其自身存在密度小、易漂移、难沉降和回收困难等缺点,使其在废水处理方面的应用有一定的局限性。近年来,一种高效、快速、经济的磁分离技术已被广泛应用于环境保护等领域^[21-23]。如果将一种磁性组分填充到碳纳米管的管内或包覆在其表面,就可以增加碳纳米管的沉降速率,并利用磁分离技术将其从废水处理体系中快速分离出来。基于上述构想,本工作将磁性的镍铁氧体填充和包覆在碳纳米管及其表面,制备出吸附性强、沉降快和易分离的磁性碳纳米管复合微粒。以不同浓度的亚甲基蓝溶液代替废水,研究了复合材料的 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 值、投料量、溶液的温度和pH值对亚甲基蓝吸附容量的影响及复合材料的等温吸附模型。

1 实验部分

1.1 试剂

Ni(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O, 浓硫酸、浓硝酸等都是分析纯试剂,均购于上海国药集团。多壁碳纳米管购于中国科学院成都有机化学有限公司(纯度不低于95wt%,外直径不小于50 nm,长度约20 μm)。

1.2 碳纳米管(MWNTs)的开口

取2 g碳纳米管(MWNTs)置于三颈圆底烧瓶中,加入150 mL体积比为3:1的浓硫酸和浓硝酸混合液,超声振荡30 min,90℃恒温搅拌12 h,抽滤,洗涤至中性;将固相物置于80℃干燥至恒重,即得开口的MWNTs。

1.3 镍铁氧体/碳纳米管(NF/MWNTs)复合材料的制备

按NiFe₂O₄(NF)化学计量比称取一定量的

Fe(NO₃)₃·9H₂O、Ni(NO₃)₂·6H₂O,用蒸馏水溶解,加入一定量($m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 分别为1、3、5、10)的开口MWNTs,持续超声并搅拌5 h,蒸发溶剂至粘稠状态,80℃真空干燥至恒重,350℃烧结2 h,即得 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 值分别为1、3、5、10的NiFe₂O₄/碳纳米管(NF/MWNTs)复合材料。

1.4 NF/MWNTs复合材料吸附亚甲基蓝实验

以不同浓度的亚甲基蓝溶液代替染料废水。配制浓度为2、4、6、8、10 mg·L⁻¹的亚甲基蓝水溶液,测定吸光度,确定其最大吸收峰所对应的波长,绘制标准曲线。向100 mL的亚甲基蓝溶液中,分别投入一定量的 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 值不同的NF/MWNTs复合材料,慢速搅拌1 h,测定其吸光度,比较其吸附性能。通过改变投料量、溶液pH值、温度等因素,研究 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 值不同的NF/MWNTs复合材料的吸附性能。

吸附剂(NF/MWNTs)对亚甲基蓝吸附量(q)的定义:

$$q=(C_0-C_1)V/W \quad (1)$$

式中, q 表示单位质量的NF/MWNTs复合材料对亚甲基蓝的吸附量,mg·g⁻¹; C_0 、 C_1 分别表示亚甲基蓝溶液在吸附前、吸附后的浓度,mg·L⁻¹; V 表示亚甲基蓝溶液体积,L; W 表示NF/MWNTs复合材料的质量,g。

吸附剂(NF/MWNTs)对亚甲基蓝脱色率(η)的定义:

$$\eta=(1-A_1/A_0)\times 100\% \quad (2)$$

式中, A_0 、 A_1 分别表示亚甲基蓝溶液在吸附前、吸附后的吸光度。

1.5 NF/MWNTs复合材料的重复使用实验

用磁分离技术回收NF/MWNTs复合材料,即将吸附染料后的NF/MWNTs复合材料用磁铁矿石吸附在容器底部,用倾析法除去上层清液;向容器中加入一定量的乙醇,超声、搅拌0.5 h,用上述磁分离技术分离出上层悬浮液,重复脱吸附操作3次;再用二次蒸馏水洗涤复合材料,80℃真空干燥至恒重,350℃烧结2 h,即得再生活化的NF/MWNTs复合材料,供循环使用。

1.6 样品的表征

用Philips-PW3040/60型X-射线衍射仪分析样品的物相结构,Cu K α_1 辐射($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),工作电压为40 kV,工作电流为40 mA,扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$; Hitachi S-4800型电子扫描显微镜(SEM)观测

样品的颗粒尺寸和微观形貌,操作电压为 50 kV; Lakeshore 7404 型振动样品磁强计检测样品在室温下的磁性能;用 Shimadzu UV-2501PC 紫外-可见光谱仪(去离子水为溶剂,扫描范围 200~800 nm)测定亚甲基蓝溶液处理前后的吸光度。

用化学方法分析 NF/MWNTs 复合材料成分。取 1 g $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 为 1, 3, 5, 10 的 NF/MWNTs 复合材料分别置于 50 mL 的烧杯中,加入 20 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液,超声搅拌 1 h,抽滤,洗涤至中性;将固相物置于 80 °C 干燥至恒重,称重并计算 MWNTs 和 NF 的含量。

2 结果与讨论

2.1 样品的组成和 X-射线衍射

用化学方法获得 NF/MWNTs 复合材料中组分实际含量如表 1 所示。由表 1 获悉,NF/MWNTs 复合材料中 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 的实际比值高于理论值。其主要原因是在样品制备过程中,MWNTs 可能被部分氧化导致 NF/MWNTs 复合材料的 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 值升高。

图 1 是 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 为 1(a), 3(b), 5(c), 10(d) 的 NF/MWNTs 复合材料的 XRD 图。由图获知, 2θ 为 26.69°、44.36° 是碳纳米管的特征峰,分别与 (002) 和

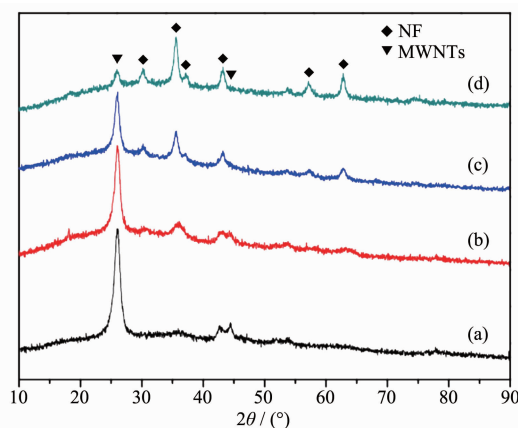


图 1 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 为 1 (a), 3 (b), 5 (c), 10 (d) 的 NF/MWNTs 复合材料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of NF/MWNTs composites with $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ of 1 (a), 3 (b), 5 (c) 10 (d)

(101) 晶面对应;而 30.31°、35.70°、43.38°、57.39°、63.02° 处的衍射峰分别与尖晶石铁氧体 NiFe_2O_4 的 (220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面 (PDF No.54-0964) 相对应。随着 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 值的增大,NF/MWNTs 复合材料的 XRD 图中 NF 的衍射峰强度逐渐增强,而碳纳米管的特征峰强度逐渐减弱。根据以上事实能推测出 NF/MWNTs 复合材料样品是由 NiFe_2O_4 和 MWNTs 按一定的比例复合而成(见表 1)。

表 1 NF/MWNTs 复合材料成分的实际含量

Table 1 Actual content of the NF/MWNTs composites

Feed ratio of the composites	$m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=1$	$m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=3$	$m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=5$	$m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=10$
Actual amount of NF / g	0.528	0.763	0.845	0.916
Actual amount of MWNTs / g	0.472	0.237	0.155	0.084
Actual ratio of NF to MWNTs	1.12	3.22	5.45	10.90

2.2 形貌分析

图 2 为 MWNTs (a) 和 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=5$ 的 NF/MWNTs 复合材料(b)的 SEM 图。从图 2(a)中可清楚的看出,MWNTs 呈管状结构,管径较小(外径约为 50 nm),管壁光滑,端部成帽状的封闭结构。由图 2 (b)获悉,由于碳纳米管的导向作用,NF 粒子较均匀地附在 MWNTs 的外壁,局部有清晰可见的颗粒,且 NF/MWNTs 复合材料基本保持碳纳米管原有的管状结构。结合 X 射线衍射分析,说明已成功制备出 NF/MWNTs 复合材料。

图 3 为开口的 MWNTs (a) 和 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=5$ 的 NF/MWNTs 复合材料(b)的 TEM 图。从图 3(a)中观察到,MWNTs 的外径约为 50 nm,内径约为 30 nm,长

数微米;对比图 2(a)发现,经过浓硫酸和浓硝酸处理后,部分 MWNTs 的端部被打开。从图 3(b)获悉,包覆 NF 后的碳纳米管外壁粗糙,管径明显增加,其管内也填充了部分铁氧体。

2.3 磁性能分析

图 4 是 NF(a)和 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=5$ (b)和 1(c)的 NF/MWNTs 复合材料的磁滞回线(插图为 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=1$ (c)的 NF/MWNTs 复合材料)。从图中得到的一些磁性能参数,如饱和磁化强度(M_s)和矫顽力(H_c)列于表 2 中。由图 4 可知,NF 的饱和磁化强度(M_s)比 NF/MWNTs 复合材料的大得多,且随着 NF/MWNTs 复合材料中磁性物质 NF 含量的减少而降低,而矫顽力的变化较小。由于 MWNTs 为非磁性物质,在相同

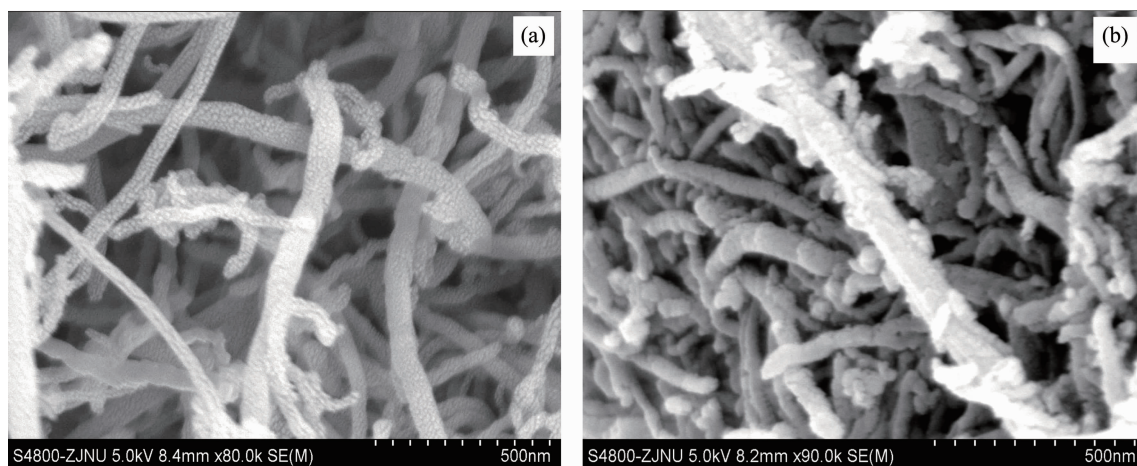


图 2 MWNTs (a)和 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=5$ 的 NF/MWNTs 复合材料(b)的 SEM 图

Fig.2 SEM images of MWNTs (a), and NF/MWNTs composites with $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=5$ (b)

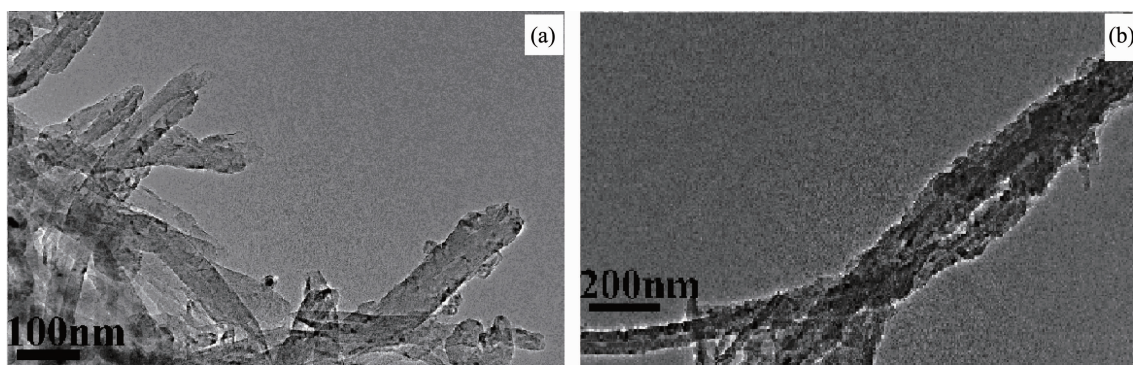


图 3 MWNTs (a)和 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=5$ 的 NF/MWNTs 复合材料(b)的 TEM 图

Fig.3 TEM images of MWNTs (a), and NF/MWNTs composites with $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=5$ (b)

制备条件下, NF/MWNTs 复合材料的饱和磁化强度主要取决于其磁性物质 NF 的含量($M_s = \phi m_s$ ^[24], ϕ 为磁性粒子的体积分数, m_s 为单个磁性粒子的饱和磁矩)。故 NF/MWNTs 复合材料的磁性比 NF 的小得

多,且随着 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 值的减小而减弱。矫顽力受材料的各向异性常数、饱和磁化强度、晶粒尺寸、晶格应力、晶体表面和内部的缺陷等因素的综合影响,故其变化并不十分明显。

由插图获悉, $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=1$ (c) 的 NF/MWNTs 复合材料被磁铁牢固的吸附,因此,该复合材料可用磁分离技术从染料废水中分离出来。

表 2 M_s 和 H_c 不同的 NF/MWNTs 复合材料的 M_s 和 H_c

Table 2 M_s and H_c of the NF and NF/MWNTs composites with values of $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$

Samples	M_s / ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)	H_c / Oe
NF	40.12	347
NF/MWNTs with $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=5$	21.06	316
NF/MWNTs with $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=1$	11.28	284

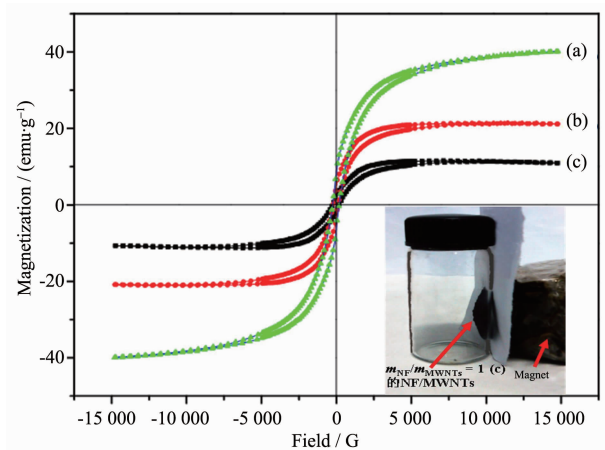


图 4 NF (a)、 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=5$ (b)和 1 (c)的 NF/MWNTs 复合材料的磁滞回线

Fig.4 Hysteresis loops of NF (a) and NF/MWNTs composites with $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ of 5 (b) and 1 (c)

2.4 吸附性能分析

2.4.1 亚甲基蓝溶液标准曲线的测定

配制浓度为 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液,通过紫外-可见吸收确定其最大吸收峰对应的波长为 668

nm(下面的数据都是在该波长下测定)。

配制一系列浓度的亚甲基蓝溶液,测定其吸光度,通过线性拟合得到标准曲线方程为 $A = 0.226 9c$, $R=0.999 3$ 。其中, c 和 A 分别为亚甲基蓝溶液的浓度和吸光度, R 为相关系数。

2.4.2 NF/MWNTs 复合材料的 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 值对亚甲基蓝吸附性能的影响

向 100 mL 浓度为 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液中加入 50 mg $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 值不同的 NF/MWNTs 复合材料,慢速搅拌 1 h,测定其吸光度,结果如图 5 所示。

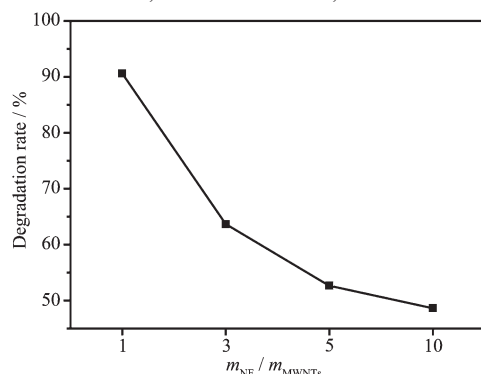


图 5 NF/MWNTs 的 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 值对亚甲基蓝脱色率的影响

Fig.5 Decoloration rate of methylene blue depend on NF/MWNTs with the different $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ ratio

由图 5 可知,当投料量一定(50 mg)的情况下, $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 值不同的 NF/MWNTs 复合材料对亚甲基蓝的吸附性能存在差异,随着 NF/MWNTs 复合材料中 NF 的增加,对亚甲基蓝的脱色效果减弱。其原因是:一方面,NF/MWNTs 复合材料中起吸附作用的主要是 MWNTs,在相同质量的 NF/MWNTs 中, MWNTs 的含量随着 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 值的增加而减小,故 NF/MWNTs 复合材料对亚甲基蓝的脱色率按上述次序减小;另一方面,MWNTs 的吸附能力与其活性吸附位数有关^[25-26],由于 NF/MWNTs 中 NF 在 MWNTs 表面生长必然会减少 MWNTs 的活性吸附位数,因此当 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 值越大时,在 MWNTs 表面生长的 NF 越多,MWNTs 的活性吸附位数越少。综合上述两方面因素,NF/MWNTs 的吸附性能随着 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 值的增加而降低。

2.4.3 投料量对亚甲基蓝吸附性能的影响

向 100 mL 不同浓度的亚甲基蓝溶液 ($2 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 中,分别加入 25、50、75 mg $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=1$ 的 NF/MWNTs 复合材料、25 mg NF 和 25 mg MWNTs,慢速搅拌 1 h,测定其吸光度,结果如图 6 所示。

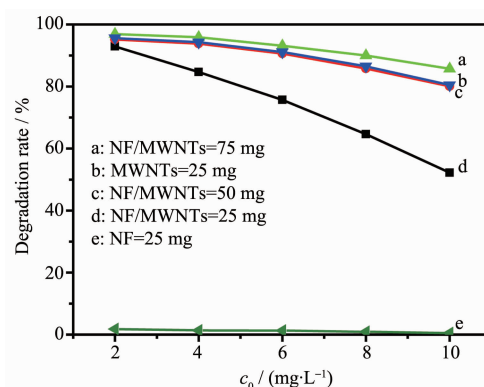


图 6 投料量对亚甲基蓝脱色率的影响

Fig.6 Decoloration rate of methylene blue depend on the dosage of NF/MWNTs

从图 6 可知,亚甲基蓝浓度在 $2 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,其脱色率随着 NF/MWNTs 复合材料投加量的增加而增大,说明该复合材料对亚甲基蓝溶液有明显的吸附作用,而 NF 对亚甲基蓝的脱色率极小,几乎可忽略不计(曲线 e)。当亚甲基蓝浓度为 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NF/MWNTs 复合材料($m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=1$)的投加量为 50 mg 时,其脱色率达 90.60%。纯 MWNTs(25 mg)的脱色率比 NF/MWNTs 复合材料(50 mg)的略高。其原因是,50 mg $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=1$ 的 NF/MWNTs 复合材料中 MWNTs 含量略小于 25 mg (部分 MWNTs 在制备复合材料过程中被氧化),故其对亚甲基蓝的脱色率也比相同质量的纯 MWNTs 略小。因此,NF/MWNTs 复合材料吸附亚甲基蓝溶液时,MWNTs 起主要吸附作用,且 NF/MWNTs 复合材料保留了 MWNTs 优良的吸附性能。

2.4.4 pH 值对吸附性能的影响

分别向 100 mL 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液中加入 50 mg $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=1$ 的 NF/MWNTs 复合材料,用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 分别将上述溶液的 pH 值调节至 5、6、7、8、9,慢速搅拌 1 h,测定其吸光度,结果如图 7 所示。插图给出了不同 pH 值时亚甲基蓝溶液($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的吸光度, pH 值的变化对亚甲基蓝溶液的吸光度影响不大(约 5%左右),且其最大吸收峰对应的波长均为 668 nm 左右,变化很小(随 pH 值增大有微弱的红移)。

从图 7 可知,NF/MWNTs 复合材料对亚甲基蓝溶液的脱色率随 pH 值增大而增加,说明 NF/MWNTs 复合材料在碱性条件下有利于对亚甲基蓝的吸附。可能的原因是:一方面,由于碱性条件下 NF/MWNTs 表面负电位比酸性条件下的大,随着

pH 值的增加, NF/MWNTs 表面的负电荷数增加, 这有利于对带正电的亚甲基蓝阳离子染料的吸附; 另一方面, 在酸性条件下, 溶液中 H^+ 和亚甲基蓝同时竞争 NF/MWNTs 表面的活性吸附位, 影响了对亚甲基蓝的吸附。

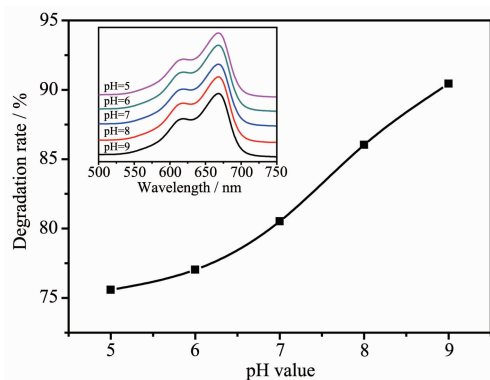


图 7 pH 值对吸附性能的影响

Fig.7 Effect of pH value on adsorption

2.4.5 温度对吸附性能的影响

向 100 mL 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液中加入 50 mg $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=1$ 的 NF/MWNTs 复合材料, 分别在 20、30、40、50、60 $^{\circ}\text{C}$ 温度下慢速搅拌 1 h, 测定其吸光度, 结果如图 8 所示。从图 8 中可知, 随着温度的上升, NF/MWNTs 复合材料对亚甲基蓝的脱色率逐渐增大, 由此可知 NF/MWNTs 复合材料对亚甲基蓝的吸附是个吸热过程。

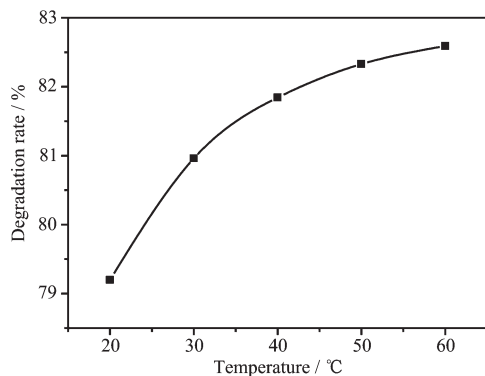


图 8 温度对吸附性能的影响

Fig.8 Effect of temperature on adsorption

2.4.6 吸附等温线

分别向 100 mL 浓度为 2、4、6、8、10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液中, 加入 50 mg $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=1$ 的 NF/MWNTs 复合材料, 慢速搅拌 1 h, 测定吸光度, 其吸附等温线如图 9 所示。从图 9 中获悉, NF/MWNTs 复合材料的平衡吸附量(q_e)随平衡浓度(C_e)的增加而

增大, 当亚甲基蓝的 C_e 超过 $1.14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (q_e 为 $14.73 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 后, q_e 的变化随着亚甲基蓝的 C_e 的增加而趋缓。

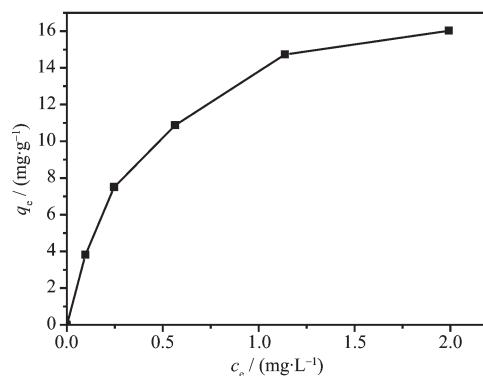


图 9 NF/MWNTs ($m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=1$) 的吸附等温线

Fig.9 Adsorption isotherm of NF/MWNTs with the $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=1$

根据 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型^[27], 分别以 $C_e/q_e \sim C_e$ 和 $\ln q_e \sim \ln C_e$ 作图, 其结果如图 10 所示, 相关的等温方程比较于表 3。

Langmuir 等温吸附方程为:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

式中 K_L 为 Langmuir 吸附常数, q_e 为平衡吸附容量, q_m 为最大吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。

Freundlich 等温吸附方程为:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

式中, K_F 、 n 为 Freundlich 特征常数。

由图 10 和表 3 可以看出, 采用 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=1$ 的 NF/MWNTs 复合材料对亚甲基蓝溶液进行吸附时, Langmuir 等温吸附模型拟合的相关系数 $R=0.9991$, Freundlich 等温吸附模型拟合的相关系数 $R=0.9744$, 表明该吸附过程与 Langmuir 方程有更好的线性关系, 其吸附行为与 Langmuir 方程所描述的可逆吸附(单分子层吸附)相吻合, 同时该吸附过程与 Freundlich 方程也有较好的线性关系, 且 Freundlich 方程的斜率 (0.468) < 1 , 说明 NF/MWNTs 复合材料对亚甲基蓝的吸附性能良好^[28]。此外, 由 Langmuir 方程计算出该复合材料的最大吸附容量 (q_m) 为 $18.87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.4.7 NF/MWNTs 复合材料的重复使用性能

将 50 mg $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=1$ 的 NF/MWNTs 复合材料加入到 100 mL 浓度为 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液中, 慢速搅拌 1 h, 利用磁性将吸附亚甲基蓝后的复

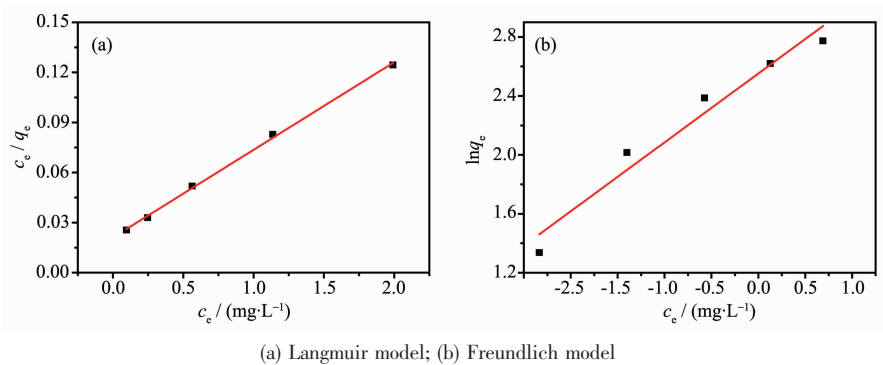


图 10 等温吸附方程的线性拟合

Fig.10 Linear fitting of isothermal adsorption equation

表 3 等温吸附模型比较

Table 3 Comparison of isotherm adsorption parameters

Sample	Isotherm adsorption parameters			
	Langmuir equation	R	Freundlich equation	R
$m_{NF}/m_{MWNTs}=1$	$C_e/q_e=0.021+0.053C_e$	0.9991	$\ln q_e=2.55+0.468\ln C_e$	0.974 4

合材料回收(如图 11 所示),进行多次吸附脱吸附重
复实验,其循环使用效果如表 4 所示。

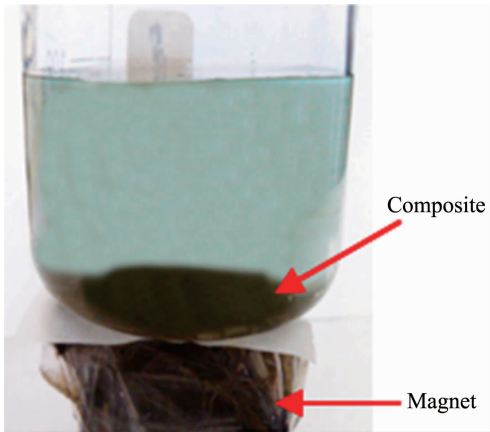


图 11 利用磁铁石回收 NF/MWNTs 复合材料
Fig.11 Collection of the NF/MWNTs composites
by a magnet

从表 4 中获悉,NF/MWNTs 经过 4 次重复使
用,其脱色效果略微降低,说明 NF/MWNTs 复合材
料具有良好的重复使用性能。

2.4.8 NF/MWNTs 复合材料对染料废水的处理

为了检验复合材料对染料废水的处理效果,以

金华双宏化工股份公司的染料废水(弱酸性嫩黄、弱
酸性艳红、中性黑和酸性蓝染料等的混合废水;
 COD_{Cr} :16 500 $mg \cdot L^{-1}$,色度:64 000 倍)为研究对象。
向 1 L 该染料废水中,分别投入 11、12、13、14、15、
16、17 g $m_{NF}/m_{MWNTs}=1$ 的 NF/MWNTs 复合材料,慢
速搅拌 1 h,利用磁铁石将复合材料回收,测定溶液
 COD_{Cr} ,结果如图 12 所示。

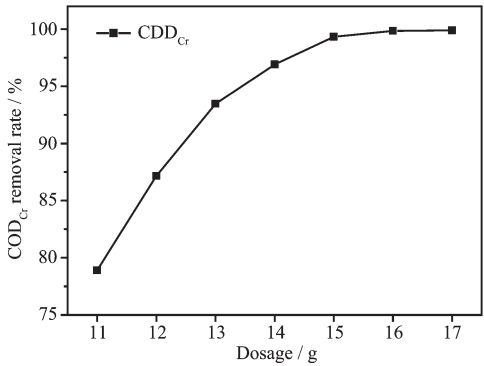


图 12 投加量对染料废水 COD_{Cr} 去除率的影响
Fig.12 COD_{Cr} removal rate of dye wastewater as a
function of NF/MWNTs dosage

从图 12 可知,染料废水 COD_{Cr} 的去除率随着

表 4 NF/MWNTs 复合材料重复使用性能

Table 4 Repeatability performance of NF/MWNTs composites

	1	2	3	4	5
Concentration before treatment / ($mg \cdot L^{-1}$)	6	6	6	6	6
Concentration after treatment / ($mg \cdot L^{-1}$)	0.564	0.604	0.639	0.652	0.647
Decoloration rate	90.6%	89.9%	89.3%	89.1%	89.2%

NF/MWNTs 复合材料投加量的增加而增大。当 NF/MWNTs 复合材料投加量为 16 g 时, 废水的 COD_{Cr} 值小于 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (去除率为 99.8%), 色度值为 8 倍 (脱色率达 99.9%), 达到一级排放标准 (GB8978-96)。相同条件下将该复合材料重复使用 5 次后, 其 COD_{Cr} 去除率仍大于 99.5%, 表明该复合材料对该染料废水的重复使用性能优良。

3 结 论

以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和碳纳米管为原料, 采用浸渍法制备了 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 值不同的 NF/MWNTs 复合材料; NF/MWNTs 复合材料具有良好的镍铁氧体负载率和可观的磁性能。NF/MWNTs 复合材料对亚甲基蓝的脱色率随着 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}$ 值的增加而降低, 而磁性能恰好相反; NF/MWNTs 复合材料对亚甲基蓝溶液的吸附量随着温度和 pH 值的升高而增大。 $m_{\text{NF}}/m_{\text{MWNTs}}=1$ 的 NF/MWNTs 复合材料对亚甲基蓝溶液的吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 模型, 其最大吸附容量为 $18.87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 该复合材料对染料废水的处理效果优良, 其投加量为 $16 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 废水的 COD_{Cr} 值小于 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (去除率达 99.8%), 达到一级排放标准。综合分析, 磁性复合微粒 NF/MWNTs 既保留了碳纳米管良好的吸附效果, 又有利于回收和重复使用。

参考文献:

- [1] YUE Zhi-Jie(岳治杰), YANG Jia-Cai(杨佳财). *Environ. Sci. Manage*(环境科学与管理), **2012**, **37**(7):96-99
- [2] Elmira P, Mokhtar A, Niyaz M M. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2012**, **43**:282-290
- [3] Myrna S, Aida S, Herminia I P, et al. *Process. Biochem.*, **2012**, **47**:1723-1748
- [4] Wu D, Yang Z, Wang W, et al. *Chemosphere*, **2012**, **88**:1108-1113
- [5] Yuan R, Sadiqua N R, Wang Z, et al. *Chem. Eng. J.*, **2012**, **192**:171-178
- [6] Wang Y F, Gao B Y, Yue Q Y, et al. *Bioresource Technol.*, **2012**, **113**:265-271
- [7] Kannan P, Sumeet K. *J. Environ. Manage.*, **2012**, **101**:118-123
- [8] Aouni A, Fersi C, Cuartas-Urbe B, et al. *Desalination*, **2012**, **297**:87-96
- [9] Wang S, Choon W N, Wang W, et al. *Chem. Eng. J.*, **2012**, **197**:34-40
- [10] Wu C H. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, **144**:93-100
- [11] Lu J P. *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, **79**(7):1297-1300
- [12] Ren X, Chen C, Nagatsu M, et al. *Chem. Eng. J.*, **2011**, **170**:395-410
- [13] Qin L C, Zhao X, Hirahara K, et al. *Nature*, **2000**, **408**:50
- [14] YE Chao(叶超), GONG Qian-Ming(巩前明), LU Fang-Ping(卢方平), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2007**, **23**(9):1321-1324
- [15] JI Li-Jun(纪立军), YE Chao(叶超), LIANG Ji(梁吉). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**, **23**(12):2007-2012
- [16] ZONG En-Ming(宗恩敏), WEI Dan(魏丹), HAI Zhong-Ke(还中科), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **29**(5):965-972
- [17] Sun K, Zhang Z, Gao B, et al. *Sci. Total Environ.*, **2012**, **439**:1-7
- [18] Yao Y, Xu F, Chen M, et al. *Bioresource Technol.*, **2010**, **101**:3040-3046
- [19] Yao Y, Bing H, Xu F, et al. *Chem. Eng. J.*, **2011**, **170**:82-89
- [20] Machado F M, Bergmann C P, Fernandes T H M, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2011**, **192**:1122-1131
- [21] Šafarik I, Nymburská K, Šafariková M. *J. Chem. Technol. Biot.*, **1997**, **69**:1-4
- [22] Hua M, Zhang S, Pan B, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2012**, **211**:317-331
- [23] XIONG Zhen-Hu(熊振湖), WANG Lu(王璐), ZHOU Jian-Guo(周建国), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2010**, **26**(11):2890-2898
- [24] Sauzedde F, Elaissari A, Pichot C. *Coll. Polym. Sci.*, **1999**, **277**:846-855
- [25] Yu Q, Zhang R, Deng S, et al. *Water Res.*, **2009**, **43**:1150-1158
- [26] HU Xu-Hao(胡栩豪), GAO Nai-Yun(高乃云), GUI Tan-Chun(归谈纯), et al. *Technol. Water Treat.*(水处理技术), **2012**, **38**(11):25-29
- [27] Xi J H, He M C, Lin C Y. *Microchem. J.*, **2011**, **97**:85-91
- [28] Stratmann M, Rohwerder M. *Nature*, **2001**, **410**:420-423