

Fe₃O₄/GO/PPy 复合材料的制备及其对 2-硝基-1,3-苯二酚的吸附性能

雷李玲 杨清香 赵俊红 张 琰 贾朝阳 路 冉 聂李敏 陈志军*

(郑州轻工业大学, 郑州 450000)

摘要: 采用改进的 Hummers 法制备了氧化石墨烯, 用水热法首次制备了 Fe₃O₄/GO/PPy(聚吡咯)三元复合粒子用于处理含 2-硝基-1,3-苯二酚(NRC)的废水, 研究了其对水中 NRC 的吸附性能。采用紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)、振动样品磁强计及 ζ 电位等对所制备复合粒子的结构进行了表征; 研究了溶液 pH 值、吸附剂用量、NRC 的初始浓度、吸附时间和温度对吸附 NRC 的吸附性能的影响, 并对吸附过程进行了吸附动力学模拟。结果表明: 制备的 Fe₃O₄/GO/PPy 复合材料为层状分散结构, PPy 及 Fe₃O₄ 颗粒不规则地镶嵌在石墨烯片层之间。Fe₃O₄ 颗粒为多面体晶体结构, 尺寸为 100~300 nm。Fe₃O₄/GO/PPy 具有超顺磁性, 40 s 可以磁分离, NRC 移除率达 91.6%; 在 NRC 浓度为 200 mg·L⁻¹, pH=5±0.05、温度 T=318 K、吸附剂用量 10 mg·L⁻¹ 和吸附时间 6 h 的条件下 Fe₃O₄/GO/PPy 对 NRC 的吸附量最大, 达到 163.3 mg·g⁻¹。NRC 吸附动力学符合二级动力学模型, 吸附等温线符合 Langmuir 模型。循环使用 5 次后, NRC 的移除率由最初的 91.6% 下降至 77.6%, 说明 Fe₃O₄/GO/PPy 磁性复合物的结构具有较好的稳定性, 且可以再重复利用。

关键词: 吸附; 无机-有机杂化材料; 石墨烯; 2-硝基-1,3-苯二酚

中图分类号: TQ424.3; TB333

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)04-0658-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.078

Preparation and Adsorption of 2-Nitro-1,3-benzenediol of Fe₃O₄/GO/PPy Composite

LEI Li-Ling YANG Qing-Xiang ZHAO Jun-Hong ZHANG Yan

JIA Chao-Yang LU Ran NIE Li-Min CHEN Zhi-Jun*

(Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: In order to improve the ability to remove 2-nitro-1,3-benzenediol (NRC) in water, Fe₃O₄/GO/PPy ternary composites were prepared by hydrothermal method using GO prepared by modified Hummers method. UV-visible absorption spectroscopy (UV-Vis), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), ζ potential analysis to study the structural of magnetic nanocomposites, while the pH value of the solution, the amount of adsorbent, initial concentration, adsorption time and temperature on the adsorption of NRC were studied by adsorption kinetics and adsorption isotherms. The results showed that the prepared Fe₃O₄/GO/PPy composites were layered dispersed structure; GO layer structure was stripped; PPy and Fe₃O₄ particles irregularly interspersed among the GO sheets. Fe₃O₄ particles were the polyhedral crystal structure with polyhedral size in the range of 100~300 nm. The interface between Fe₃O₄ and PPy particles in the graphene sheet layer was in close contact with each other; Fe₃O₄/GO/PPy could easily separated in water because of the superparamagnetism. Fe₃O₄/GO/PPy could be separated with 40 s under external magnetic field and the removal ratio of the NRC was 91.6%. The adsorption property of Fe₃O₄/GO/PPy for NRC obtained the strongest adsorption under the NRC initial concentration (C_0) was 200 mg·L⁻¹, pH value was 5.00±0.05, temperature (T) was 318.15 K, adsorbent dosage (m) was 10 mg·L⁻¹ and time (t) was 6 h, and the adsorption amount reached 163.3 mg·g⁻¹. The

收稿日期: 2018-11-20。收修改稿日期: 2019-02-21。

国家自然科学基金项目(No.21401170, 21271160, 91022011, 21371092)和河南省重大科技专项项目(No.CLY20180008, CLY20180009)资助。

*通信联系人。E-mail: mcchenzj@zzuli.edu.cn

adsorption kinetics of NRC follows the second-order kinetic model, and the adsorption isotherm conforms to the Langmuir model. After using NRC for five times, the removal rate decreased from 91.6% to 77.6%, that illustrated Fe₃O₄/GO/PPy magnetic complex possessed good stability and repeated use ability.

Keywords: adsorption; organic-inorganic hybrid composites; graphene; 2-nitro-1,3-benzenediol

0 引言

石油化工、煤化工、塑料、农药及医药等行业排放的含酚废水是一种常见的有机废水,酚类化合物是一类属极性、弱酸性、可离子化的有机化合物,毒性大、难降解,能使蛋白质凝固变性,对生物个体具有毒杀作用。饮用含酚质量浓度高于 0.002 mg·g⁻¹ 的水会对人体造成很大的危害。当水中含酚 6.5~9.3 mg·g⁻¹ 时鱼类会大量死亡,用质量浓度高于 100 mg·g⁻¹ 的含酚废水浇灌农田会引起农作物的减产甚至枯死。因此,一些国家已经将苯酚及其衍生物列为重要的污染物^[1]。2-硝基-1,3-苯二酚(NRC)一般用于制备偶氮染料、染发剂及显形剂的稳定剂,对人体或生物的健康也会产生危害,废水中 NRC 的标准浓度不能高于 10 mg·g⁻¹^[2]。含酚废水的处理技术已经引起了世界各国的关注,目前,含酚废水的处理方法主要有生物化学法、化学法及物理法。生物化学技术包括:活性污泥法^[3]、酶处理技术^[4]及固定化微生物技术^[5];化学法包括:氧化法^[6]、沉淀法^[7]及光催化法^[8];物理法包括:溶剂萃取法^[9]、液膜法^[10]及吸附法^[12]。其中,吸附法是最有前景的方法之一,传统的吸附工艺中,往往需要专门的吸附设备,如接触式过滤吸附装置、固定床、流化床等,存在设备体积庞大、吸附速率较小、床层利用率较低等问题。而且要分离出吸附剂还有另外增加一个沉降或者离心工艺和设备。而具有吸附和超顺磁性的吸附剂由于不需要专门的吸附设备、沉降及离心分离设备,具有设备体积小、效率高、能耗少、成本低、分离便捷及操作简单等优势,而成为新型吸附剂研究的热点之一。

氧化石墨烯(GO)具有非常大的比表面积,其结构中含有羟基、环氧和羧基等负电荷,这些亲水性含氧官能团使其在超声剥落下容易溶解形成均匀的悬浮液,从而具有从水中分离酚类的潜力^[13]。但是 GO 层间距过小不利于尺寸较大的分子(如:NRC)在其层间迁移,因此影响了 GO 对这类分子的吸附。聚吡咯(PPy)是一种导电聚合物,其链结构中含有大量仲胺,这些氮原子使 PPy 聚合物链中存在正电荷,

且 PPy 表面能高,因此能够与阴离子在水溶液中进行离子交换,使其成为理想的吸附剂材料^[14]。

采用改进的 Hummers 法制备了 GO,将聚吡咯插入石墨烯层之间制备复合吸附剂,从而增加石墨烯层之间的间距,增大 NRC 分子在石墨烯层间的迁移速率及吸附的位点数,同时增加了铁离子迁移进石墨烯层间的量,进而制备了 Fe₃O₄/GO/PPy 三元复合材料。该材料对 NRC 具有良好的吸附性能,Fe₃O₄/GO/PPy 磁性复合物能够很好地分散于水体中,在外部磁场作用下,三元复合粒子能被快速分离,可降低成本,实现简单和快速提取/再生^[15]。制备出的 Fe₃O₄/GO/PPy 三元复合材料能有效吸附废水中的 NRC,在水体或土壤污染治理以及分离纯化领域具有潜在的应用价值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇、磷酸、氢氧化钠、氯化铁及 2-硝基-1,3-苯二酚(NRC),天津市风船化学试剂有限公司;浓硫酸(98%(w/w))、浓盐酸(36%(w/w))及高锰酸钾,烟台市双双化工有限公司;柠檬酸钠及尿素,天津市科密欧化学试剂有限公司;过氧化氢(30%(w/w)),天津市永大化学试剂有限公司;吡咯,上海麦克林生化科技有限公司。所用试剂均为分析纯,未经纯化直接使用。

紫外-可见分光光度计 (UV-Vis,TU-1810,北京普析);高分辨透射电子显微镜 (HRTEM,JEM-2100UHR,日本),加速电压为 200 kV;傅里叶红外光谱仪(FI-TR,Bruker Tensor,德国),样品用 KBr 压片,测量范围为 4 000~400 cm⁻¹;ζ 电位分析仪 (90Plus Zeta,美国)。采用 X 射线衍射仪对材料进行物相分析,工作电压 40 kV,电流 30 mA,Cu 靶 Kα 射线(λ=0.154 18 nm),2θ 范围为 5°~90°,步长 0.04°。观察样品微观形貌与结构,加速电压为 200 kV。

1.2 Fe₃O₄/GO/PPy 三元复合材料的制备

1.2.1 氧化石墨烯的制备

氧化石墨烯(GO)制备参照文献^[9-11]:冰盐浴下,

将 2.0 g 石墨粉缓慢加入 69 g 的浓硫酸中,再缓慢加入 8.0 g 高锰酸钾,35 ℃ 搅拌 12 h 后,将 264 mL 蒸馏水分 6 次加入,搅拌 2 h,最后缓慢加入 25 mL 的 H_2O_2 ,搅拌 15 min,得黄色分散液,离心分离(5 min,转速 $8\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)得到黄色粘稠物,用稀盐酸($V_{\text{HCl}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=5:90$)洗涤 6 次,60 ℃ 干燥,得到氧化石墨烯。

1.2.2 PPy/GO 的制备

PPy/GO 通过水热法进行制备:将 0.1 g 的 GO 均匀分散在 100 mL 超纯水中,再加入 0.25 mL 的吡咯单体,室温搅拌 1 h,加入 1.5 g 的 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$,室温搅拌 2 h,离心分离(5 min,转速 $8\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$),用超纯水洗涤 3 次,60 ℃ 真空干燥 12 h,得到褐色 PPy/GO 二元复合物。

1.2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 三元复合材料的制备

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 三元复合材料通过水热法进行制备:将 0.18 g PPy/GO 均匀分散于 41.4 mL 超纯水中,再分别加入 2.232 3 g 的柠檬酸钠和 0.220 0 g 的 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$,室温磁搅拌 30 min,加入 0.127 1 g 的尿素,室温磁搅拌 1 h 后,转入反应釜,200 ℃ 下反应 12 h,降至室温后,用超纯水洗至中性,冷冻干燥 6 h,得黑色 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 三元复合材料。

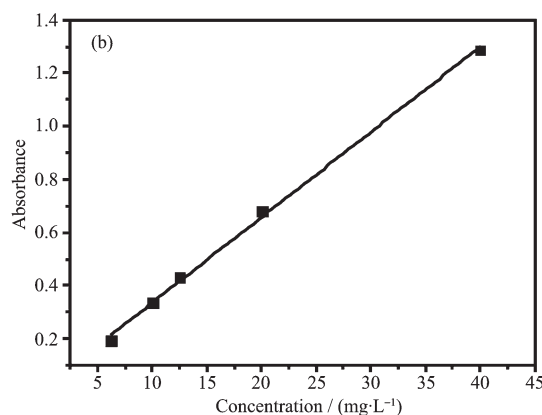
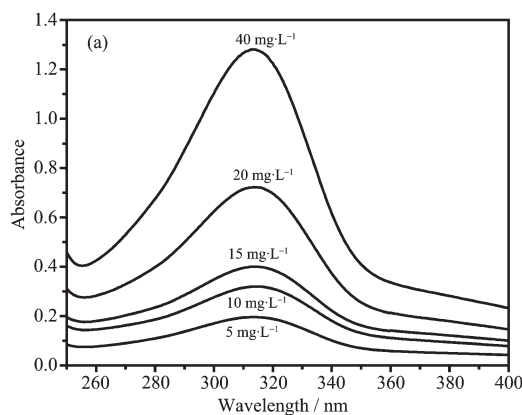


图 1 NRC 的(a)紫外-可见吸收光谱和(b)标准浓度曲线

Fig.1 UV-Vis absorption spectra (a) and standard concentration curve (b) of NRC

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

图 2 是复合物的 TEM 图。从图 2(a)可以看出,三元复合物为三维网络多层复合结构, Fe_3O_4 颗粒无规地镶嵌在石墨烯片层之间。GO 片层间有 PPy 以不规则的颗粒穿插其中,PPy 颗粒与 Fe_3O_4 颗粒分别镶嵌于石墨烯片之间(图 2(b))。图 2(c)表明

1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 三元复合材料对 NRC 的吸附实验

1.3.1 NRC 的 Abs-浓度标准曲线

图 1a 是不同浓度的 NRC 水溶液的紫外-可见吸收光谱,从图 1a 可以看出,NRC 分子在 315 nm 处有个明显的吸收峰。分别测定已知浓度的 NRC 在 315 nm 处吸收峰值,并以废水中 NRC 的浓度为横坐标作图,做线性回归,得到紫外吸光度与浓度的关系曲线(图 1(b))。由图可知,NRC 标准曲线方程为 $y=0.032\,06+0.015\,89x$,相关系数达到 0.998。

1.3.2 吸附性能研究

将所制备的一定量三元复合材料分散于一定浓度的分析级的 NRC 水溶液中,室温水平摇床震荡一段时间后,磁分离出三元复合物,测定水溶液中 NRC 的紫外-可见吸收光谱,然后通过标准曲线计算 NRC 溶液浓度,利用公式 1 计算吸附量 q_e :

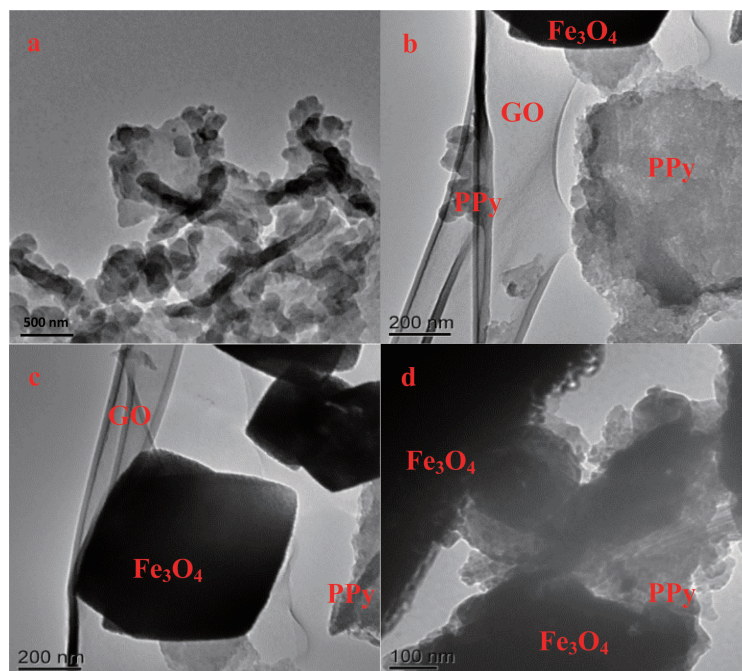
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

其中 $q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 表示 $t(\text{min})$ 时的吸附量, C_0 和 $C_e(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 分别是 NRC 的吸附前的初始浓度和吸附后的残留浓度, $V(\text{L})$ 为 NRC 溶液体积, $W(\text{g})$ 为三元复合吸附剂用量。

Fe_3O_4 为多面体晶体结构,多面体尺寸在 100~300 nm 范围。图 2(d)显示石墨烯片层间的 Fe_3O_4 与 PPy 颗粒存在紧密接触的界面,但没有形成包覆结构。

2.2 FT-IR 及 XRD

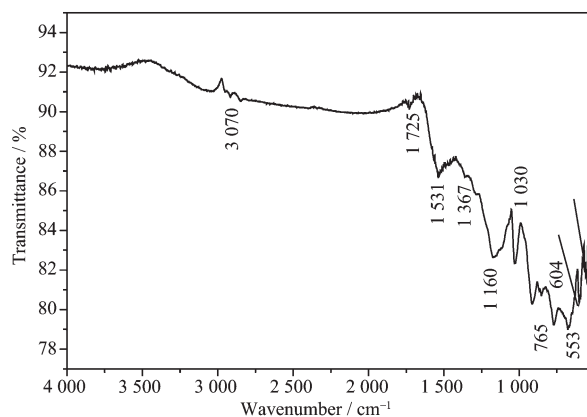
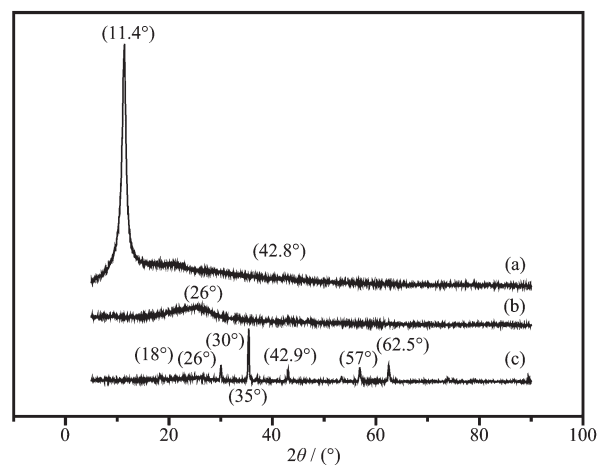
图 3 是 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 的 FT-IR 谱图,在 $3\,070\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰可能是由 -OH 振动产生的峰, $1\,725\text{ cm}^{-1}$ 处是由 -C=O 和 -COOH 羰基伸缩振动引起的^[6], $1\,531\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰与 GO 和 PPy 环中的

图2 (a~d) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 的 TEM 图Fig.2 (a~d) TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$

$\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动有关, $1\,367\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰对应于吡咯环结构中的 $\text{C}-\text{N}$ 键伸缩振动^[17-18], $1\,160\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是 GO 环中的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的红外吸收^[19], $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 处一个很强的吸收峰对应吡咯环中的 $\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 键的面内变形振动^[18-19], 765 cm^{-1} 处的吸附带与吡咯的 $\text{C}-\text{H}$ 变形和平面外振动或吡咯摇摆振动有关^[17,20], 553 cm^{-1} 处吸收峰对应 $\text{Fe}-\text{O}$ 键的伸缩振动, 这些特征峰和聚吡咯、GO 及 Fe_3O_4 的部分特征吸收相一致, 说明在 GO 层中“插入”了 PPy 粒子, 且复合物中存在 GO、PPy 及 Fe_3O_4 ^[21]。

图 4(a) 为 GO 的 XRD 图, 图中显示在 11.4° 和 42.8° 之间出现了典型的 GO 型二次激发峰, 尖锐的

峰表明 GO 拥有高度无序的层堆叠结构; 图 4(b) 为 PPy 的 XRD 图, 26.0° 附近出现 1 个明显的弥散峰, 归属于无定形 PPy 的特征峰; 图 4(c) 是 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 的 XRD 图, 图中 30° 、 35° 、 42.9° 、 57.0° 和 62.5° 处的 5 个峰对应于磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 中铁氧化物 Fe_3O_4 (PDF No.19-0629) 的特征衍射峰^[22]。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 复合物中 GO 的特征峰基本消失, 这可能是由于复合物中的 GO 层变得更加无序^[23]。同时复合物中 PPy 位于 26.0° 处弥散也弱化了, 这可能是受 Fe_3O_4 的强二价峰影响, 导致宽峰较之前弱。红外光

图3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 的 FT-IR 谱图Fig.3 FT-IR spectra of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 图4 (a) GO、(b) PPy/GO 及 (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 的 XRD 图Fig.4 XRD patterns of (a) GO, (b) PPy/GO and (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$

谱、XRD 及 TEM 结果表明所制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 样品为三元复合结构。

2.3 磁性能分析

通过振动样品磁力仪 (VSM) 分析了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 的磁性性质。图 5 为所制备的三元复合材料的磁滞回线,从矫顽力和剩磁极低可以推断该材料具有超顺磁性^[24],其饱和磁化强度为 $32.81 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 5 插图是三元复合粒子在水中分散及在外磁场下的磁分离过程的光学照片,从图可见,吸附剂能够很好地分散于水体中,且在外部磁场作用下,三元复合粒子在 40 s 内被快速分离,说明该材料能够在水体中分散且能够实现快速磁分离。

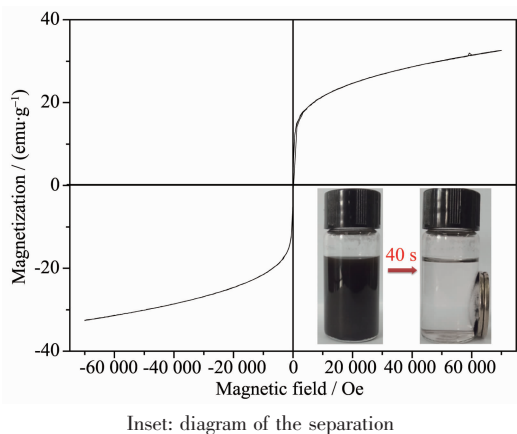


图 5 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 的磁滞回线

Fig.5 Magnetic hysteresis loops of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$

2.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 对 NRC 的吸附性能

2.4.1 吸附性能比较

图 6 中 3 条吸附曲线分别对应于 GO (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ (b) 及 GO/PPy (c) 对不同浓度的 NRC 的吸附量,当 NRC 初始浓度由 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,随着 C_0 的增加,3 种材料对 NRC 的吸附量均增加明显。当 NRC 浓度高于 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随着浓度的增加,吸附量虽然有增加,但增加的不够明显。在

相同 NRC 浓度下,3 种材料的吸附量以二元复合物 GO/PPy 的吸附量最大,GO 吸附量最低。这可能是由于在 GO 层中“插”入的 PPy 粒子,虽然增加了石墨烯片层间的距离,有利于 NRC 分子迁移进石墨烯片层间,且一定尺寸的 PPy 粒子“插入”石墨烯层中增加了吸附位点数量,但在二元复合物中再“镶嵌”进 Fe_3O_4 粒子后增加了三元材料的密度,使得吸附量略微低于二元复合粒子。三元复合粒子对 NRC 最大吸附量为 $163.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

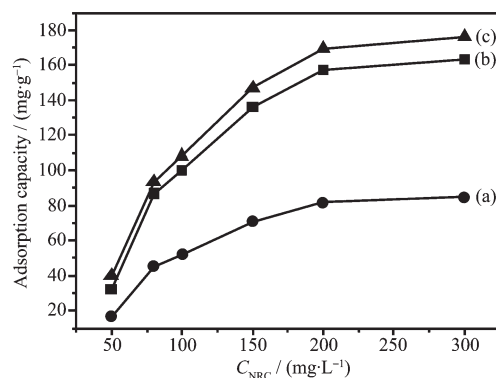


图 6 (a) GO、(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 、(c) GO/PPy 对 NRC 吸附性能受初始酚浓度(C_{NRC})的影响关系图

Fig.6 Effect of initial phenolic concentration (C_{NRC}) on adsorption capacity of (a) GO, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ and (c) GO/PPy

表 1 为文献中报道的不同吸附剂对酚类吸附性能的比较,由表可知,合成的磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 复合材料不仅具有超顺磁性能及实现快速磁分离简便操作,还能达到比较理想的吸附效果。

为了建立三元磁粒子吸附 NRC 的最佳吸附条件,实验中分别考察了吸附时间及动力学、吸附剂用量、NRC 浓度及 pH 和温度对吸附性能的影响。

2.4.2 吸附动力学

图 7(a)是 NRC 的浓度为 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,吸附剂用

表 1 不同吸附剂对酚类吸附容量的比较

Table 1 Comparison of the adsorption capacity of phenols with other adsorbents

Adsorbent	Phenol	Adsorption capacity / ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Reference
Nano zeolite	<i>p</i> -nitrophenol	156.7	[25a]
UiO-66- NH_2	<i>p</i> -nitrophenol	45.0	[25b]
Amino-MIL-53(Al)	<i>p</i> -nitrophenol	297.9	[25c]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@1,3,5\text{-Triformylphloroglucinol/benzidine}$	bisphenol A	160.6	[25d]
MIL-53(Al)-Pluronic F127	bisphenol A	465.0	[25e]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSS}(\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S})@\text{UiO-66}$	2-nitroresorcinol	161.4	[25f]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$	2-nitroresorcinol	163.3	This work

量为 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 不同吸附时间下 Fe₃O₄/GO/PPy 吸附后残留液的紫外-可见吸收光谱, 图中显示, 随着吸附时间的增加, 残留液的吸光度逐渐减小, 表明 NRC 浓度随吸附时间的增多而减小。利用 NRC 浓度与吸光度的标准曲线图 1(b), 计算不同吸附时间残留液 NRC 的浓度 C_e , 分别将 C_0 、 C_e 及 V 代入公式(1), 得到不同吸附时间下 Fe₃O₄/GO/PPy 对 NRC 的吸附量 q_e , 作图得到图 7(b)。图 7(b)显示, 随着吸附时间的延长, 吸附量逐渐升高, 在 60 min 以内, NRC 浓度前后差值变化较小, 在之后浓度差值变化较大, 但在吸附时间达到 6 h 后, 吸附量变化很少, 基本达到饱和, 吸附基本达到平衡。在经过 6 h 的吸附时间下, 三元复合物对 NRC 的吸附量达到 $157.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

将平衡吸附量 q_e 、 t 时间吸附量及吸附时间 t 分别代入伪一级动力学(2)及伪二级动力学模型(3):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e k_2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

上两式中 q_e 表示伪一级动力学模型的平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)、 t 表示吸附时间(min)、 q_t 是在吸附时间为 t 时的瞬时吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)、 k_1 表示伪一级动力学模型的吸附速率常数 (min^{-1})、 k_2 表示伪二级动力学模型的吸附速率常数 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。图 8(a,b) 分别是伪一级动力学及伪二级动力学的线性拟合图。吸附动力学不仅可以给出吸附量与接触时间之间的明确关系^[7], 而且可以为研究相关参数数值变化以及 NRC 的吸附动力学过程提供必要的信息。

表 2 中数据表明二阶动力学模型的线性回归系数 ($R^2=0.996$) 高于一级动力学模型 ($R^2=0.992$), 二级的相关系数 R^2 大于一级的, 同时理论上的 $q_e=172.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 与实际吸附量 $q_e=157.696 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($t=300 \text{ min}$ 时) 相近, 由此可知本实验的吸附过程更符合二级动力学模型, 因此, 该吸附过程涉及到一些化学

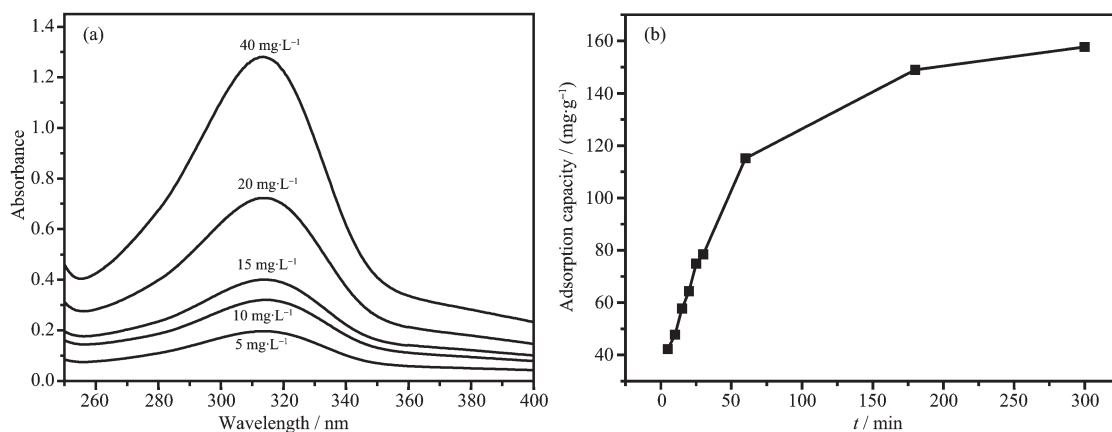


图 7 (a) 不同吸附时间的紫外-可见吸收光谱及(b) 吸附量与吸附时间的关系图

Fig.7 (a) Time dependent UV-Vis spectra of adsorbing NRC with Fe₃O₄/GO/PPy and (b) plot of adsorption amount of NRC vs time

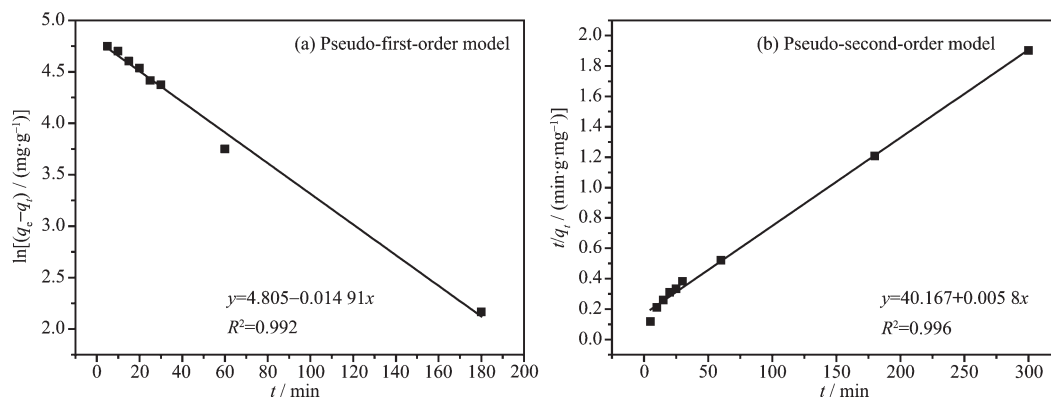


图 8 Fe₃O₄/GO/PPy 对 NRC 吸附拟合的动力学曲线

Fig.8 Fitting of the adsorption kinetics for NRC on Fe₃O₄/GO/PPy

表 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 对 NRC 吸附的动力学拟合结果Table 2 Fitting results of kinetics of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ for the adsorption of NRC

Pseudo-first-order kinetic			Pseudo-second-order kinetic		
k_1 / min^{-1}	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_1^2	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R_2^2
0.048 1	121.5	0.992	0.002 01	172.4	0.996

吸附。

2.4.3 吸附剂用量的影响

根据图 9 所示,在 $\text{pH}=5 \pm 0.05$,废水温度为 318 K, 吸附时间为 6 h, NRC 浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,当吸附剂用量为 $7 \sim 9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,吸附量增加趋势明显;吸附剂用量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,增加趋势最大,此时最大吸附量为 $72.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;在用量为 $11 \sim 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附量相比 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 有所下降。

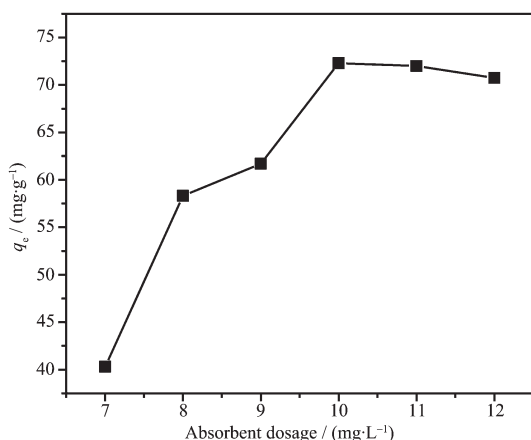
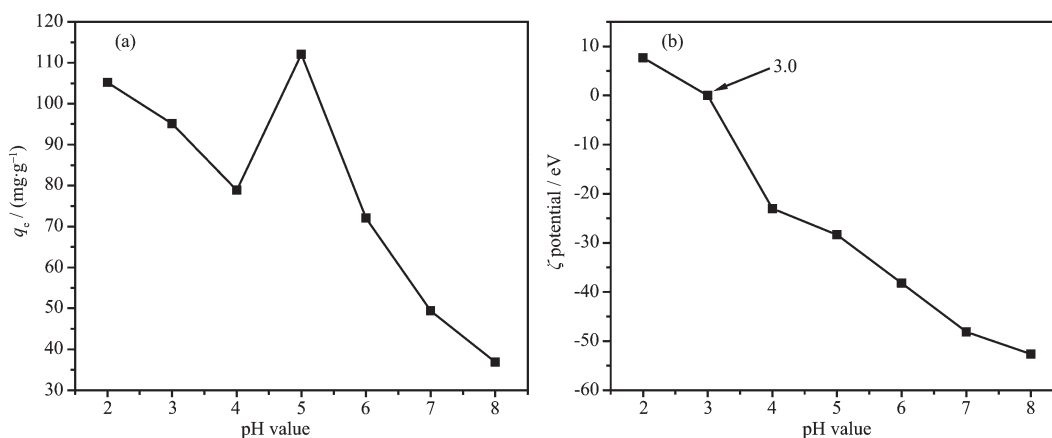


图 9 吸附剂用量对吸附剂吸附能力的影响

Fig.9 Effect of the amount of adsorbent on the adsorbent

2.4.4 pH 对吸附性能的影响

水处理中, pH 是一个关键的因素, pH 对吸附剂的影响是研究吸附剂性能的一个重要环节。由图 10(a)所示,在吸附剂量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,废水温度为

图 10 (a) 不同 pH 值对吸附剂的影响; (b) 三元复合物的 ζ 电位变化图Fig.10 (a) Effect of different pH values on the adsorbent and (b) ζ potential change of the ternary complex

318 K, 吸附时间为 6 h, NRC 浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, pH 值影响着吸附剂的吸附性能。在 $\text{pH}=2 \sim 8$ 范围内, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 对 NRC 有不同的吸附值; 当 $\text{pH}=2 \sim 4$ 时, 随着 pH 值的逐渐增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 对 NRC 的吸附量逐渐减少; 当 $\text{pH}=5 \pm 0.05$ 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 对 NRC 的吸附量达到最高, 为 $112.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 当 $\text{pH}=6 \sim 8$ 时, 随着 pH 值的递增 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 对 NRC 的吸附量逐渐减少, 减少的趋势明显大于酸性条件下的。因此酸性条件对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 吸附 NRC 更有利。

为了进一步了解 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 的吸附性能, 对其做了 ζ 电位测试。溶液中的 pH 值对吸附剂表面官能团的离子态有很强的影响^[26]。图 10(b)表示 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 的 ζ 电位随 pH 值变化的曲线图, 从图可以看出, 等电点在 $\text{pH}=3.0$, 表明 $\text{pH}>3$ 时复合物带负电荷, $\text{pH}<3$ 时复合物带正电荷。

综上所述, 三元复合物对 NRC 的吸附中不仅包括物理吸附, 还可能存在静电力和氢键作用, 即包括物理吸附和化学吸附。

2.4.5 循环性能

实验考察了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 磁性材料对 NRC 吸附的可重复使用性。NRC 的初始浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附剂投加量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 298 K 条件下吸附时间为 6 h, $\text{pH}=5 \pm 0.05$, 反应后计算 NRC 的去除率。同时, 将饱和吸附的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}/\text{PPy}$ 磁性材料浸

泡于 pH=4 的酸性乙醇中振荡 12 h, 磁分离后用去离子水洗涤 3 次, 干燥烘干后进行下一次吸附实验, 循环使用结果如图 12 所示。循环使用 5 次后, NRC 的去除率由最初的 91.6% 下降至 77.6%, 说明 Fe₃O₄/GO/PPy 磁性复合物的结构具有较好的稳定性和耐久性, 且可以再生重复利用。

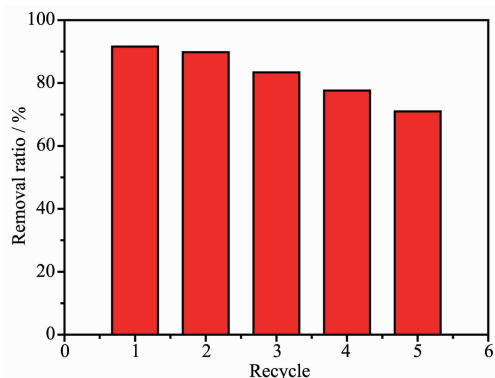


图 11 Fe₃O₄/GO/PPy 吸附 NRC 的循环实验

Fig.11 Reusability study for adsorption of NRC onto Fe₃O₄/GO/PPy

3 结 论

首次制备了 Fe₃O₄/GO/PPy 三元复合物并用于吸附含 NRC 的废水, 对复合物进行了 UV-Vis、TEM、XRD、VSM 等表征和性能测定。所制备材料为三维网络多层复合结构, Fe₃O₄ 颗粒为多面体晶体结构, 多面体尺寸在 100~300 nm, 且无规地镶嵌在石墨烯片层之间; 石墨烯片层间的 Fe₃O₄ 与 PPy 颗粒存在紧密接触的界面; Fe₃O₄/GO/PPy 具有超顺磁性, 在水体中具有良好的分散性, 在外加磁场下, 40 s 可以磁分离; 废水中 NRC 浓度为 200 mg·L⁻¹、pH=5.00±0.05、T=318.15 K、吸附剂用量 10 mg·L⁻¹ 和吸附时间 6 h 的条件下 Fe₃O₄/GO/PPy 对 NRC 的吸附量最大, 达到 163.3 mg·g⁻¹, NRC 吸附动力学符合二级动力学模型, 吸附等温线符合 Langmuir 模型。循环使用 5 次后, NRC 的去除率由最初的 91.6% 下降至 77.6%, 说明 Fe₃O₄/GO/PPy 磁性复合物的结构具有较好的稳定性, 且可以再生重复利用。对该材料的深入研究有望开发出一类可以有效吸附酚类分子且能快速磁分离的新型吸附材料。

参考文献:

[1] (a) SONG Lian-Peng(宋连朋), WEI Lian-Yu(魏连雨), ZHAO Le-Jun(赵乐军), et al. *Water Supply and Sewerage*(给水

排水), **2013**, **39**(3):39-44
 (b) HUANG Tai-Biao(黄太彪), LI Liu-Zhu(李刘柱), GAO Song(高嵩), et al. *Industrial Water and Wastewater*(工业用水与废水), **2016**, **47**(4):12-15
 [2] (a) Korotcenkov G, Brinzari V, Cho B K. *Microchim. Acta*, **2016**, **183**(3):1033-1054
 (b) Qin Y L, Long M, Tan B H, et al. *Nano-Micro. Lett.*, **2014**, **6**(2):125-135
 [3] (a) Leong M L, Lee K M, Lai S O, et al. *Desalination*, **2011**, **270**(1):181-187
 (b) Ben-Youssef C, Vázquez-Rodríguez G A. *Bioresour. Technol.*, **2011**, **102**(4):3740-3747
 [4] Steevensz A, Madur S, Feng W, et al. *Enzyme Microb. Technol.*, **2014**, **55**(2):65-71
 [5] Madani K. *J. Environ. Stud. Sci.*, **2014**, **4**(4):315-328
 [6] Hadjiltaief H B, Costa P D, Beaunier P, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2014**, **91-92**(15):46-54
 [7] Shimizu A, Tokumura M, Nakajima K, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2012**, **201**(1):60-67
 [8] Nikazar M, Alizadeh M, Lalavi R, et al. *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.*, **2014**, **12**(1):12-21
 [9] Yang C F, Yang S Y, Qian Y, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, **52**(34):12108-12115
 [10] (a) Ehtash M, Fournier-Salatin M C, Dimitrov K, et al. *Chem. Eng. J.*, **2014**, **250**(6):42-47
 (b) Kazemi P, Peydayesh M, Bandegi A, et al. *Chem. Eng. Res. Des.*, **2014**, **92**(2):375-383
 [11] Zhou C, Zhu H, Wang Q, et al. *RSC Adv.*, **2017**, **7**(30):18466-18479
 [12] (a) Bizerea S O, Preda E, Botez A, et al. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2013**, **20**:6367-6381
 (b) Guo X L, Wang J, Wang Y, et al. *Procedia Environ. Sci.*, **2012**, **12**(12):152-158
 (c) Giraldo L, Moreno-Piraján J C. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2014**, **106**:41-47
 [13] Wu Z B, Yuan X Z, Zhang J, et al. *ChemCatChem*, **2017**, **9**(2):23-45
 [14] (a) Ekramul Mahmud H N, Huq A K O, Yahya R B. *Cheminformatics*, **2016**, **47**(13):14778-14791
 (b) Setshedi K Z, Bhaumik M, Onyango M S, et al. *Chem. Eng. J.*, **2015**, **262**(6):921-931
 (c) Wu M, Han H F, Ni L L, et al. *Materials*, **2018**, **11**(1):164-175
 (d) Simamora P, Saragih C S, Hasibuan D P, et al. *Mater. Today*, **2018**, **5**(7):14970-14974
 [15] (a) Hu H F, Yang L, Lin Z, et al. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2018**, **114**(15):256-262
 (b) Dai Y M, Zou J Q, Liu D Y, et al. *Colloids Surf. A*,

- 2018,550**(5):90-98
- [16]Wang Y H, Li L L, Luo C N, et al. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2016,86**:505-511
- [17]Karthik R, Meenakshi S. *Synth. Met.*, **2014,198**:181-187
- [18]Chandra V, Kim K S. *Chem. Commun.*, **2011,47**(13):3942-3944
- [19]Wang Y Z, Wang Y S, Yan X R, et al. *Chemosphere*, **2016,153**:485-493
- [20]Mthombeni N H, Mbakop S, Ochieng A, et al. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2016,66**:172-180
- [21]Gari V R D K, Min K. *Monatsh. Chem.*, **2015,146**(9):1445-1453
- [22]Kumar V, Jahan F, Raghuwanshi S, et al. *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, **2013,18**:787-795
- [23]Setshedi K Z, Bhaumik M, Onyango M S, et al. *Chem. Eng. J.*, **2015,262**:921-931
- [24](a)Gao F, Gu H B, Wang H W, et al. *RSC Adv.*, **2015,5**(74):60208-60219
- (b)Zabihi M, Ahmadpour A, Asl A H. *J. Hazard. Mater.*, **2009,167**(1):230-236
- (c)Wang H, Yuan X Z, Yan W, et al. *Chem. Eng. J.*, **2015,262**(4):597-606
- [25](a)Huong P T, Lee B K, Kim J. *Process Saf. Environ. Prot.*, **2016,104**:314-322
- (b)Lu G R, Liu J M, Xiong Z H, et al. *J. Chem. Eng. Data*, **2016,61**(11):3868-3876
- (c)Jia Z, Jiang M, Wu G. *Chem. Eng. J.*, **2016,307**:283-290
- (d)Li Y, Yang C X, Yan X P. *Chem. Commun.*, **2017,53**(16):2511-2514
- (e)Zhou M, Wu Y N, Qiao J, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2013,405**(9):157-163
- (f)YANG Qing-Xiang (杨清香), REN Shuang-Shuang(任爽爽), ZHAO Qian-Qian(赵倩倩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017,33**(5):843-852
- [26]Mthombeni N H, Mbakop S, Ochieng A, et al. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2016,66**:172-180