

新型 NiFe_2O_4 /埃洛石纳米复合材料的制备 及其吸附性能的研究

陈芸霞¹ 陈雪刚^{1*} 刘 璵²

(1.浙江大学海洋学院,舟山 316021;2.镇江市地质矿产研究所,镇江 212000)

摘 要 借助金属油酸盐与埃洛石纳米管(HNTs)内壁的相互作用将铁酸镍(NiFe_2O_4)填充于 HNTs 内腔制成新型铁酸镍-埃洛石复合材料 NiFe_2O_4 /HNTs(NHNTs),并对 NHNTs 进行了表征,结果表明 NiFe_2O_4 成功填充至 HNTs 内腔。将 NHNTs 作为吸附剂吸附水溶液中的亚甲基蓝,并探究了吸附时间、pH 对吸附效果的影响。NHNTs 在吸附 55min 条件下能达到吸附平衡,偏碱性条件更利于对亚甲基蓝的吸附,NHNTs 对亚甲基蓝的吸附与准二级动力学模型和 Langmuir 等温模型拟合较好,其最大吸附量为 20.11mg/g,有较好的应用前景。

关键词 埃洛石,铁氧体,吸附,亚甲基蓝

Preparation and application in adsorption of NiFe_2O_4 /halloysite nanocomposite

Chen Yunxia¹ Chen Xuegang¹ Liu Ying²

(1.Ocean College,Zhejiang University,Zhoushan 316021;
2.Zhenjiang Institute of Geology and Mineral Resources,Zhenjiang 212000)

Abstract A new kind of NiFe_2O_4 -HNTs (NHNTs for short) nanocomposite was prepared by using metal oleate as precursor.The as-prepared material was characterized afterwards.The results showed that NiFe_2O_4 was successfully formed in the inner lumen of HNTs.Then NHNTs were applied to adsorb methylene blue (MB) from aqueous solutions.The effects of contact time and pH value were studied.The results showed that the adsorption equilibrium was established after 55 minutes.Alkaline condition was beneficial to the removal of MB.The adsorption processes fitted pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm perfectly.The maximum adsorption capacity of NHNTs was 20.11mg/g,which made NHNTs potential environmental friendly adsorbents for removing organic pollutants.

Key words halloysite,spinel ferrite,adsorption,methylene blue

染料废水是主要的工业废水之一,其成分复杂,色度高,生物毒性大,对环境具有较大的威胁^[1]。对染料废水较常用的处理方法有生物降解法、絮凝沉降法、化学氧化法和吸附法等^[2-3],其中吸附法由于成本低、处理效果好、适应性强和易操作而被广泛采用^[4]。吸附法中较常用的吸附剂有活性炭、树脂和黏土矿物等^[5],其中活性炭和树脂都具有吸附效率高的优势,但成本相对较高,活性炭的再生难度较大,树脂的工艺要求相对严格,这些弊端限制了两者在废水处理领域的应用。相对而言,黏土矿物储量大,价格低廉,环境友好,在废水处理领域有较大的应用前景^[6-7]。

埃洛石纳米管(HNTs)是一种天然的硅铝酸盐矿物,在我国湖南、贵州和四川等地储存量较

大^[8-10]。其微观形态为两端开口的中空纳米管,长度 100~2000nm,外径 30~50nm,内径 10~30nm,具有较大的比表面积^[11]。与碳纳米管相比,HNTs 价格低、无毒无害和环境友好,在医药、陶瓷和复合材料等领域有广阔的应用前景^[12-13]。

铁氧体是一种典型的磁性材料,广泛应用于微波吸收、电磁领域和催化剂领域。铁酸镍(NiFe_2O_4)是一种常见的磁性材料,具有较好的稳定性和电磁特性,在染料废水领域有较好的应用前景^[14]。若将铁氧体纳米微粒与矿物材料结合,可以在保持其纳米结构的同时增加矿石的磁性和电磁性能,降低材料的分离回收成本^[15-16]。

本研究以金属油酸盐为前体,借助油酸阳离子与 HNTs 内腔的相互作用将金属离子导入 HNTs

作者简介:陈芸霞(1990-),女,硕士,主要研究方向为矿物材料。

联系人:陈雪刚(1983-),男,博士,副教授,主要研究方向为功能复合材料及地球化学。

管内腔,用煅烧法在 HNTs 内填充 NiFe_2O_4 颗粒。该复合材料维持了 HNTs 的纳米管状结构,分离回收更加便捷,同时具备较优异的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂

氯化铁、氯化镍、正己烷、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;油酸钠(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;亚甲基蓝(化学纯),温州东升化工试剂厂;HNTs(原矿粉末),河北省邢台市中纬矿物材料有限公司。

1.2 样品制备

称取油酸钠 48.71g,加入 100mL 去离子水,70℃加热搅拌至澄清,在搅拌下滴加 2mol/L 氯化镍溶液 10mL,70℃加热回流 2h。维持上述反应条件,向上述混合液中滴加 4mol/L 氯化铁溶液 10mL,继续反应 4h。将反应后的混合液转移至梨形漏斗中,加入 100mL 正己烷萃取,弃去水层,分别用 50mL 去离子水洗涤油层 3 次。将油层采用恒温干燥箱(DNG-9070A 型,上海精宏实验仪器有限公司)60℃烘 12h 去除有机溶剂,加入 10g HNTs 粉末,搅拌均匀后静置,采用恒温干燥箱(DNG-9070A 型,上海精宏实验仪器有限公司)60℃干燥 24h,最后将混合物转移至坩埚中采用马弗炉(N7/H 型,德国 Nabertherm 公司)400℃煅烧 4h,升温速率为 10℃/min,冷却至室温,即制得 NiFe_2O_4 /HNTs 复合材料(NHNTs)。

1.3 吸附测试

分别配制浓度为 0~20mg/L 的亚甲基蓝溶液,采用紫外分光光度计(UV-2550 型,日本 Shimadzu 公司)测定各浓度条件下样品在 665nm 处的吸光度,根据浓度与吸光度的关系图拟合得到标准曲线。

精确称取 NHNTs 样品 60mg 置于 50mL 离心管中,加入 30mL 亚甲基蓝溶液(20mg/L),密封后固定于旋转摇床上,室温条件下 30r/min 旋转吸附一定时间后,外加磁场使得 NHNTs 吸附到磁铁一侧,取上层清液采用紫外分光光度计(UV-Vis, UV-2550 型,日本 Shimadzu 公司)测定样品在 665nm 处的吸光度,根据标准曲线计算出吸附后亚甲基蓝的浓度,依据公式计算吸附量和去除率。研究吸附时间、溶液的初始 pH 对吸附效果的影响。

吸附剂的吸附量(Q_t)和对亚甲基蓝的去除率(R)的计算见式(1)、式(2)。

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{M_0} \times V \quad (1)$$

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

式中, Q_t 为吸附量,mg/g; C_0 为亚甲基蓝的初始浓度,mg/L; C_t 为亚甲基蓝在 t 时刻的浓度,mg/L; V 为染料溶液的体积,L; R 为对亚甲基蓝的去除率,%; M_0 为 NHNTs 的用量,g。

1.4 样品的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, XRD-6000 型,日本 Shimadzu 公司)对样品进行结构分析,扫描范围 5~80°,扫描速率 0.02°/s,辐射源为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406\text{nm}$)。采用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F 型,日本 JEOL 公司)对样品进行形貌观察。采用气体吸附仪(Autosorb-1-C 型,美国 Quantachrome 仪器公司)对样品进行比表面积和孔径分析,吸附气体为氮气,压力范围 $10^{-6} \sim 0.13\text{MPa}$,脱气温度 300℃。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

NHNTs 和 HNTs 的 XRD 谱图见图 1。从图对比 JCPDF # 29-1489 卡片可知,复合材料中 HNTs 在煅烧过程中失去了层间水,变成了脱水 HNTs (JCPDF # 29-1487); NHNTs 在 30.42°、35.88°、43.59°、57.51°、63.24°分别出现(220)、(311)、(400)、(511)、(440)晶面的衍射峰,且(311)出现尖锐的衍射峰,对比 JCPDF # 74-2081 可知复合材料为 NiFe_2O_4 /HNTs 复合材料,且 NiFe_2O_4 的晶型完整。

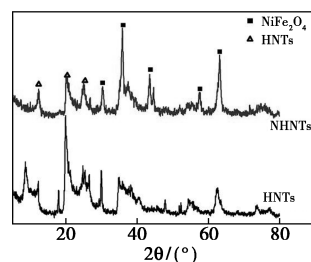


图 1 NHNTs 和 HNTs 的 XRD 谱图

2.2 TEM 分析

HNTs 和 NHNTs 的 TEM 图见图 2。从图可以看出, HNTs 为两端开口的中空管状结构,外径 40~80nm,内径 15~40nm, NHNTs 保留了 HNTs 的中空管状结构,外壁界限明晰,无颗粒附着,内部有直径约 4nm 的颗粒附着,且颗粒无团聚,在 HNTs 内部填充入 NiFe_2O_4 的颗粒。

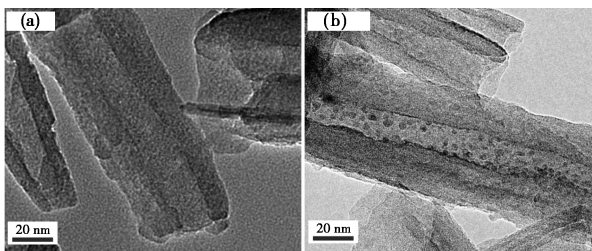


图 2 HNTs(a)和 NHNTs(b)的 TEM 图

2.3 吸附-脱附分析

NHNTs 的 N_2 吸附-脱附等温曲线见图 3。从图可以看出,NHNTs 的 N_2 吸附等温线符合 IUPAC 分类中的 II 型等温线,在高压下(相对压力大于 0.7MPa)出现的滞后环表明材料的孔道为两端开口的孔道。根据图 3 计算可知 NHNTs 的表面积为 $49.1\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径为 28.4nm ,孔容为 $0.349\text{cm}^3/\text{g}$ 。

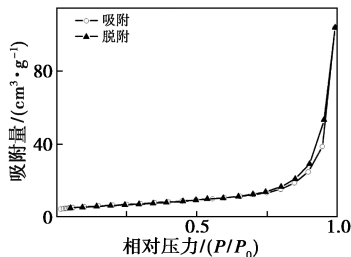


图 3 NHNTs 的 N_2 吸附-脱附等温曲线图

2.4 吸附时间对吸附效果的影响

不同吸附时间 NHNTs 对亚甲基蓝的吸附曲线见图 4。从图可以看出,NHNTs 对亚甲基蓝的吸附过程分为 3 个阶段:快速吸附阶段、减速吸附阶段和平衡阶段,在初始 10min 内 NHNTs 对亚甲基蓝的去除率迅速增加,随后吸附速率逐渐减慢,在 55min 时达到吸附平衡,NHNTs 对亚甲基蓝的去除率最高达到 97.6%。在吸附初期,吸附剂的吸附位点丰富,固液接触面处的浓度梯度较大,吸附速率较大,随后吸附位点减少且固液接触面处的浓度梯度减小,吸附速率随之减小。

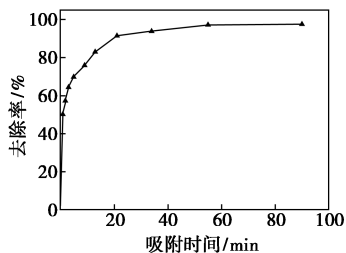


图 4 吸附时间对 NHNTs 吸附效果的影响

2.5 pH 对吸附的影响

在吸附时间为 55min 条件下,不同 pH 下 NHNTs 对亚甲基蓝的吸附曲线见图 5。从图可以看出,当

初始 pH 从 1.3 增加至 12.6 时,NHNTs 对亚甲基蓝的去除率呈略有增长态势,在 $\text{pH}=12.6$ 条件下,NHNTs 对亚甲基蓝的去除率最高达到 97.6%。研究结果说明碱性条件下更利于 NHNTs 对亚甲基蓝的吸附;在酸性条件下, H^+ 会因为氢键的作用而与 NiFe_2O_4 颗粒和 HNTs 外表面的硅羟基($-\text{SiOH}$)反应,从而降低对亚甲基蓝的去除率^[17]。

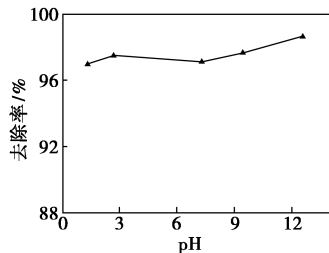


图 5 pH 对 NHNTs 吸附效果的影响

2.6 吸附动力学分析

为了进一步研究 NHNTs 的吸附机理,采用准一级方程和准二级方程分别对实验数据进行拟合。准一级方程见式(3)^[18]。准二级方程见式(4)^[19]。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

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

式中, Q_e 为吸附平衡时的吸附量, mg/g ; Q_t 为在 t 时刻的吸附量, mg/g ; k_1 为准一级方程的速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级方程的速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

NHNTs 动力学拟合参数见表 1。从表 1 可知,准一级方程拟合的相关系数(r^2)小于 0.9,且拟合所得平衡吸附量与实验所得平衡吸附量相差较大。吸附过程与准二级方程的拟合度较好($r^2 = 0.9995$),拟合所得的平衡吸附量为 $19.92\text{mg}/\text{g}$,与实验结果($20.11\text{mg}/\text{g}$)相近。说明 NHNTs 对亚甲基蓝的吸附过程受化学吸附控制。

表 1 NHNTs 动力学拟合参数

材料	实验平衡 吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	准一级动力学模型		准二级动力学模型		
		r^2	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$k_2/[\text{g}(\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	r^2
NHNTs	20.11	0.8851	0.0404	0.0644	19.92	0.9995

2.7 吸附等温线分析

对 NHNTs 吸附不同浓度的亚甲基蓝的平衡数据进行 Langmuir 等温模型拟合^[20-21]。Langmuir 等温模型计算见式(5)。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (5)$$

式中, C_0 为初始吸附时溶液的浓度, mg/L; C_e 为吸附平衡时溶液的浓度, mg/L; Q_e 为吸附平衡时吸附剂的吸附量, mg/g; K_L 为 Langmuir 常数, L/mg; a_L 为 Langmuir 常数, L/mg。

拟合结果表明 Langmuir 等温模型的拟合度较好, 说明该吸附过程为单分子层吸。根据 Langmuir 等温模型计算, NHNTs 对亚甲基蓝的最大吸附量约 20.11 mg/g。

几种吸附材料对亚甲基蓝吸附量的比较见表 2。从表 2 可知, 对比其他廉价吸附材料对亚甲基蓝的吸附能力, 虽然 NHNTs 的吸附能力居中, 综合而言相比其他吸附材料, NHNTs 的加工工艺简单、材料来源广和成本较低, 有望在废水处理领域有较好的应用前景。

表 2 几种吸附材料对亚甲基蓝吸附量的比较

材料	对亚甲基蓝的最大吸附量/(mg·g ⁻¹)	参考文献
酸活化埃洛石	6.49~61.35	[22]
伊利石	24.87	[23]
活性炭	35.40~64.70	[24]
MnFe ₂ O ₄	20.67	[25]
NHNTs	20.11	本文

3 结论

借助金属油酸盐将 NiFe₂O₄ 填充入 HNTs 内部制备出新型复合材料 NHNTs。NHNTs 对亚甲基蓝具有较好的吸附性能, 在吸附 55 min 就能达到吸附平衡, 在碱性条件下去除率更高。NHNTs 吸附亚甲基蓝的过程与准二级动力学模型和 Langmuir 等温模型拟合较好, 最大吸附量为 20.11 mg/g。该材料价格低廉, 且易于回收, 有望在废水处理领域有更广泛的应用。

参考文献

- [1] Forgacs E, Cserhati T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters; a review[J]. Environment International, 2004, 30(7): 953-971.
- [2] Robinson T, McMullan G, Marchant R, et al. Remediation of dyes in textile effluent; a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative[J]. Bioresource Technology, 2001, 77(3): 247-255.
- [3] Gupta V K, Khamparia S, Tyagi I, et al. Decolorization of mixture of dyes; a critical review[J]. Global Journal of Environmental Science and Management, 2015, 1(1): 71-94.
- [4] Gupta V K, Suhas, Tyagi I, et al. Column operation studies for the removal of dyes and phenols using a low cost adsorbent[J]. Global Journal of Environmental Science and Management, 2016, 2(1): 1-10.
- [5] 丁绍兰, 李郑坤, 王睿. 染料废水处理技术综述[J]. 水资源保护, 2010, 3(26): 73-78.
- [6] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1/3): 70-80.
- [7] 谢治民, 陈镇, 戴友芝. 海泡石复合吸附剂吸附活性艳兰机理及再生研究[J]. 化工新型材料, 2008, 37(10): 87-89.
- [8] 张术根, 刘小胡, 丁俊. 湖南辰溪仙人湾埃洛石型高岭土的矿物学特征与成因简析[J]. 岩石矿物学杂志, 2006(5): 433-439.
- [9] 杨大雄, 曾明果, 付育勇. 贵州埃洛石的成矿模式及炼油催化特性研究[J]. 贵州地质, 1996(3): 255-264.
- [10] 易发成, 杨剑. 四川北川埃洛石粘土及其开发应用探讨[J]. 矿产综合利用, 2004(1): 33-37.
- [11] Joussein E, Petit S, Churchman J, et al. Halloysite clay minerals-a review[J]. Clay Miner, 2005, 40(4): 383-426.
- [12] Du M, Guo B, Jia D. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review[J]. Polymer International, 2010, 59(5): 574-582.
- [13] 梁蕊, 张艳楷. 基于埃洛石的可降解水凝胶的制备及其吸附铜离子性能研究[J]. 化工新型材料, 2012, 41(8): 46-48.
- [14] Xu S H, Feng D L, Li D X, et al. Preparation of magnetic photocatalyst TiO₂ supported on NiFe₂O₄ and effect of magnetic carrier on photocatalytic activity[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2008, 26(5): 842-846.
- [15] Zhang A, Liu S, Yan K, et al. Facile preparation of MnFe₂O₄/halloysite nanotubular encapsulates with enhanced magnetic and electromagnetic performances[J]. RSC Advances, 2014, 4(26): 13565-13568.
- [16] 张波, 李德明, 刘书雅, 等. 纳米磁性有机凹棒对废水中活性艳蓝的吸附研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(2): 181-183.
- [17] Chen X G, Lv S S, Liu S T, et al. Adsorption of methylene blue by rice hull ash[J]. Separation Science and Technology, 2012, 47(1): 147-156.
- [18] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of solution substances[J]. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 1898, 24(4): 1-39.
- [19] Ho Y S, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat[J]. Chemical Engineering Journal, 1998, 70(2): 115-124.
- [20] Reed B E, Matsumoto M R. Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the langmuir and freundlich isotherm expressions[J]. Separation Science and Technology, 1993, 28(13/14): 2179-2195.
- [21] Weber T W, Chakraborty R K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbents[J]. Aiche Journal, 1974, 20(2): 228-238.
- [22] Zhang A B, Pan L, Zhang H Y, et al. Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite[J]. Colloid and Surface A, 2012, 396: 182-188.
- [23] Ozdes D, Duran C, Senturk H B, et al. Kinetics, thermodynamics, and equilibrium evaluation of adsorptive removal of methylene blue onto natural illitic clay mineral[J]. Desalination and Water Treatment, 2014, 52(1/3): 208-218.
- [24] Yao Y, Xu F, Chen M, et al. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(9): 3040-3046.
- [25] Hou X, Feng J, Ren Y, et al. Synthesis and adsorption properties of spongelike porous MnFe₂O₄[J]. Colloids and Surface A, 2010, 363(1/3): 1-7.

收稿日期: 2017-03-27

修稿日期: 2018-04-20