

氧化石墨烯/改性磁性壳聚糖复合材料 对 Cu^{2+} 的吸附研究

李林波 马 键*

(西安建筑科技大学冶金工程学院, 西安 710000)

摘 要 以石墨粉和壳聚糖为原料, 采用 Hummers 法制备氧化石墨烯, 再用四氧化三铁、二乙烯三胺和柠檬酸改性壳聚糖, 合成了羧甲基氨基化改性磁性壳聚糖; 通过超声分散制备氧化石墨烯水溶胶, 再与改性磁性壳聚糖进行复合, 成功制得氧化石墨烯/改性磁性壳聚糖复合吸附材料。研究表明, 在 $\text{pH}=6$, 吸附剂用量为 50mg, 吸附时间为 90min 条件下, 氧化石墨烯/改性磁性壳聚糖复合吸附材料对 100mL、50mg/L 铜离子 (Cu^{2+}) 的吸附容量达到 70.3mg/g, 且吸附行为符合 Freundlich 等温吸附模型。

关键词 氧化石墨烯, 改性磁性壳聚糖, 吸附, 铜离子

Study on adsorption of Cu^{2+} by GO/modified magnetic chitosan composite

Li Linbo Ma Jian

(College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology,
Xi'an 710000)

Abstract Graphene oxide was prepared via hummers method with graphite powder and chitosan as raw materials. Then, ferrihydrous oxide, diethylenetriamine (DETA) and citric acid modified chitosan were used to synthesize the ethyloic-amino modified magnetic chitosan. By means of ultrasonic dispersion, GO hydrosol was prepared for its further combination with the modified magnetic chitosan, so that the GO/modified magnetic chitosan composite materials used for adsorption could be made successfully. The adsorption experiment showed that, when $\text{pH}=6$, the dosage of adsorbent was 50mg and the adsorption time was 90min, this composites could reach an adsorption capacity of 70.3mg/g with its adsorption behavior in accordance with freundlich isothermal adsorption model when adsorbing 100mL of Cu^{2+} at a concentration of 50mg/L.

Key words graphene oxide, modified magnetic chitosan, adsorption, copperion

重金属污染在我国已成为亟待解决的污染问题^[1], 而吸附法是处理重金属废水的主要方法之一^[2], 如何得到成本低廉、高效、可循环利用的吸附剂成为研究热点之一。

氧化石墨烯是石墨烯重要的含氧衍生物, 在其结构上连有大量的羟基、羧基等含氧官能团, 这些含氧官能团不仅可以改善其水溶性, 还可以成为吸附重金属离子的活性吸附位点, 从而有效分离废水中的重金属离子^[3]。氧化石墨烯结构上的 SP^2 碳原子容易被其他功能基团通过共价键力的方式结合, 使

其可以达到对不同重金属离子选择吸附的效果。氧化石墨烯的原料氧化石墨制备条件温和且廉价, 使其成为一种低成本、高效率的新型吸附剂材料, 在重金属废水的处理上具有广阔的前景。

壳聚糖是甲壳素的脱乙酰化产物, 其分子结构中含有大量的羟基、氨基等活性官能团, 可与很多重金属离子形成稳定的配合物, 是一种廉价、无毒和可生物降解的多功能吸附剂, 被认定是去除重金属污染物最有前景的吸附剂之一^[4]。

本研究采用 Hummers 法制备氧化石墨烯材

基金项目: 国家自然科学基金(51374167)

作者简介: 李林波(1973-), 男, 教授, 主要从事冶金过程资源综合利用与环境保护。

联系人: 马键(1991-), 男, 硕士, 主要从事冶金过程资源综合利用与环境保护。

料。同时采用四氧化三铁、二乙烯三胺和柠檬酸改性壳聚糖合成了羧甲基氨基化改性磁性壳聚糖。制备了氧化石墨烯与改性磁性壳聚糖的复合材料,将该复合材料作为吸附剂吸附废水中的铜离子(Cu^{2+})。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

石墨粉、戊二醛,天津市福晨化学试剂厂;浓硫酸、盐酸,平湖化工试剂厂;硝酸钠,上海科昌精细化学品公司;高锰酸钾、柠檬酸、氯化氢、氢氧化钠,国药集团化学试剂有限公司;双氧水,郑州派尼化学试剂厂;壳聚糖,上海蓝季生物有限公司;纳米四氧化三铁,天津大贸化学试剂厂;冰乙酸、液体石蜡、司盘 80,天津市富宇精细化工有限公司;二乙烯三胺,成都市科龙化工试剂厂;五水硫酸铜,广东省化学试剂工程有限公司。

真空干燥箱(DZF-205 型),郑州长城科工贸有限公司;电子天平(JI1003N 型),上海精密科学仪器有限公司;超声波清洗器(KQ-300DA 型),昆山市超声波仪器公司;循环水式真空泵(SHZ-D Ⅲ 型),巩义市予华仪器有限公司;恒温水浴锅(HH-420 型)、恒温振荡摇床(NX-110X30 型),上海皓庄仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型),日本日立公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 氧化石墨的制备

采用 Hummers 法制备氧化石墨。称取 115mL 浓硫酸和 2.5g 硝酸钠加入到 1L 烧杯中,冰浴条件下冷却,在体系温度低于 5°C 条件下,搅拌并加入 5.0g 石墨粉。混合均匀后,缓慢加入 15.0g 高锰酸钾,控制反应液温度不超过 5°C ,然后将烧杯采用恒温水浴锅(HH-420 型,上海皓庄仪器有限公司) 35°C 左右,均匀搅拌,反应 2h,加入 230mL 去蒸馏水,控制反应液温度在 95°C 。继续搅拌 15min,然后加入 450mL 的去蒸馏水,同时加入 25mL 30% 的双氧水,观察溶液颜色从黑褐色变为黄褐色时,反应结束。趁热过滤,并采用 10% 浓度的盐酸进行洗涤,采用真空干燥箱(DZF-205 型,郑州长城科工贸有限公司) 60°C 真空干燥,然后取出并用去离子水充分洗涤至中性,再采用真空干燥箱(DZF-205 型,郑州长城科工贸有限公司)进行干燥后,得到氧化石墨固体。

1.2.2 改性磁性壳聚糖的制备

称取 0.5g 壳聚糖置于 300mL 的烧杯中,加入 50mL 2% 冰乙酸溶液,采用恒温水浴锅(HH-420 型,上海皓庄仪器有限公司)加热溶解 2h,使壳聚糖充分溶解为水相;加入 0.15g 纳米四氧化三铁,采用超声波清洗器(KQ-300DA 型,昆山市超声波仪器有限公司)超声分散均匀后,加入 5.0g 柠檬酸及二乙烯三胺,将以上反应液转移到 50mL 液体石蜡与 5.5mL 司盘 80 的混合溶液中,采用恒温振荡摇床(NX-110X30 型,上海皓庄仪器有限公司)常温搅拌 1h,然后采用恒温水浴锅(HH-420 型,上海皓庄仪器有限公司)在 50°C 水浴条件下,滴加 3mL 戊二醛,快速搅拌反应 100min。采用氢氧化钠调节反应液 pH 至 9~10,在 70°C 水浴条件下,快速搅拌反应 4h。反应结束后,对反应液进行抽滤,得到的产物采用无水乙醇、蒸馏水洗涤至中性,将产物采用真空干燥箱(DZF-205 型,郑州长城科工贸有限公司) 60°C 真空干燥至恒重,取出研磨成粉,保存备用。

1.2.3 复合材料的制备

(1) 1.0mg/mL 氧化石墨烯水溶胶的制备。在 300mL 的烧杯中,加入制得的氧化石墨 0.25g,再加入 250mL 蒸馏水,采用超声波清洗器(KQ-300DA 型,昆山市超声波仪器有限公司)超声分散 60min 后。即制得 1.0mg/mL 氧化石墨水溶胶。

(2) 复合材料制备。准确称取 0.5g 改性磁性壳聚糖于表面皿上,滴加 1.0mg/mL 的氧化石墨烯水溶胶调成糊状并充分浸湿,采用真空干燥箱(DZF-205 型,郑州长城科工贸有限公司) 60°C 真空干燥,反复上述过程,可以增加改性磁性壳聚糖上氧化石墨烯涂层的厚度。彻底干燥后,研细,获得黑色粉末状氧化石墨烯/改性磁性壳聚糖的复合吸附材料(以下简称复合吸附材料)。采用电子天平(JI1003N 型,上海精密科学仪器有限公司)对样品进行称重,干燥条件下保存。

1.3 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型,日本日立公司)对样品进行表征。

复合吸附材料对 Cu^{2+} 吸附容量的测试。采用五水硫酸铜配制一定浓度的 Cu^{2+} 标准液作为模拟含铜水样,其 Cu^{2+} 浓度定为 50mg/L。分别称取一定体积的铜标准液置于 250mL 的振荡瓶中,用一定梯度浓度的氯化氢溶液和氢氧化钠溶液调节铜标准液的 pH(pH 分别为 1、2、3、4、5、6),然后加入一定

质量的氧化石墨烯/改性磁性壳聚糖复合材料(用量分别为 10、30、50、70、90mg)作为吸附剂,采用恒温振荡摇床(NX-110X30 型,上海皓庄仪器有限公司)进行恒温振荡反应(反应时间分别为 5、10、20、40、70、90、120min),磁性分离后,取上清液测量铜离子浓度,并采用式(1)计算该复合吸附材料的吸附容量。

$$q_e = \frac{(C_0 - C)V}{W} \times 100\% \quad (1)$$

式中, q_e 为吸附平衡后的吸附容量, mg/g; C_0 为吸附前溶液的离子浓度, mg/L; C 为吸附后溶液离子浓度, mg/L; V 为金属离子溶液体积, L; W 为复合材料的吸附干重, g。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

复合吸附材料的 SEM 图见图 1。从图可以看出,改性磁性壳聚糖充分附着在了氧化石墨烯表面,且表面比较粗糙,增加了改性磁性壳聚糖的分散性,提高了片状结构的比表面积,从而提高了该复合吸附材料的吸附性能。

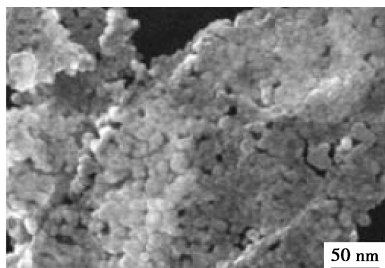


图1 复合吸附材料的 SEM 图

2.2 复合吸附材料对 Cu^{2+} 吸附效果分析

2.2.1 pH 对吸附的影响

在 Cu^{2+} 浓度为 50mg/L 的 100mg/L 溶液条件下, pH 不同复合吸附材料对 Cu^{2+} 吸附容量的影响见图 2。从图可以看出,在 Cu^{2+} 标准溶液 50mg/L, pH 小于 2 条件下,复合吸附材料对 Cu^{2+} 的吸附容量较小,这是因为 pH 较低条件下,一方面氧化石墨烯/改性磁性壳聚糖复合吸附材料上的氨基质子化程度较高,不能参与螯合重金属离子,使得吸附剂上的活性位点减少;另一方面溶液中的质子 H^+ 会与 Cu^{2+} 竞争吸附剂上的活性位点,大量的质子 H^+ 阻碍了铜离子与吸附剂上活性位点的结合,这两点使得氧化石墨烯/改性磁性壳聚糖复合吸附材料对铜的吸附能力大幅度降低,吸附容量小,而随着 pH 的

增大,该复合吸附材料上的氨基质子化程度减小,质子 H^+ 与 Cu^{2+} 竞争能力减弱,吸附剂对铜离子吸附的静电阻力减小,这些原因使得复合吸附材料吸附铜离子能力大幅度提升,在 pH=6 条件下,复合吸附材料对 Cu^{2+} 的吸附容量最大达到 70.3mg/g。

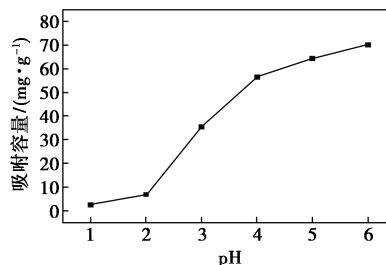


图2 pH 不同复合吸附材料对 Cu^{2+} 吸附容量的影响

2.2.2 反应时间对吸附的影响

在 Cu^{2+} 浓度为 50mg/L 的 100mg/L 溶液, pH=6 条件下,反应时间不同复合吸附材料对 Cu^{2+} 吸附容量的影响见图 3。从图可以看出,复合吸附材料对 Cu^{2+} 的吸附在 90min 达到平衡,复合吸附材料对 Cu^{2+} 吸附容量达到 70.3mg/g,在吸附前 5min 条件下,复合吸附材料对 Cu^{2+} 的吸附容量呈增长十分迅猛态势,这是因为复合吸附材料上有大量可以螯合重金属离子的活性位点,此时的吸附能力较强,但随着时间推移,20min 后,复合吸附材料的吸附能力逐渐减小,吸附容量上升缓慢,这是因为随着吸附的进行,氧化石墨烯/改性磁性壳聚糖复合材料上的含氧官能团上的质子 H^+ 被释放到溶液中,导致反应溶液 pH 降低,溶液电负性减弱,阻碍了吸附剂对铜离子吸附的进行,从而延长了吸附达到平衡的时间。

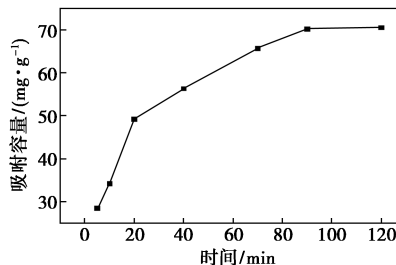


图3 反应时间不同复合吸附材料对 Cu^{2+} 吸附容量的影响

2.2.3 吸附剂用量对吸附的影响

在 Cu^{2+} 浓度为 50mg/L 的 100mg/L 溶液, pH=6, 反应时间为 90min 条件下,吸附剂用量不同对 Cu^{2+} 吸附容量的影响见图 4。从图可以看出,复合吸附材料对 Cu^{2+} 的吸附容量随着复合吸附材料

用量的增大而呈增大态势,在用量 $<0.05\text{g}$ 条件下,对 Cu^{2+} 的吸附容量增长十分快速,在复合材料用量为 0.05g 条件下,复合吸附材料对 Cu^{2+} 的吸附容量最高达到 70.3mg/g ,在复合吸附材料用量 $>0.05\text{g}$ 条件下,复合吸附材料对 Cu^{2+} 的吸附容量基本保持不变,这是因为随着吸附的进行,溶液中铜离子浓度会逐渐降低,使得 Cu^{2+} 与吸附剂上的活性结合位点接触几率降低,从而使吸附量难以继续增大。复合吸附材料经过 10 次洗脱后,对 Cu^{2+} 的吸附容量为 64.7mg/g ,是原吸附容量的 92%,说明该复合吸附材料具有很好的重复利用效果。

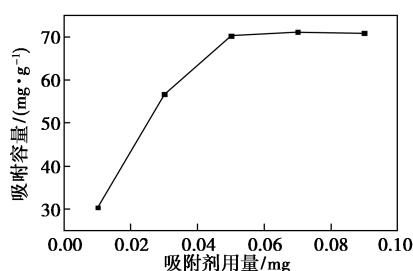


图 4 吸附剂用量不同对 Cu^{2+} 吸附容量的影响

2.3 吸附等温线分析

复合吸附材料吸附 Cu^{2+} 的等温吸附曲线见图 5。从图可以看出,该吸附线为Ⅱ型等温线,对于这种体系的吸附,可以采用 Langmuir 和 Freundlich

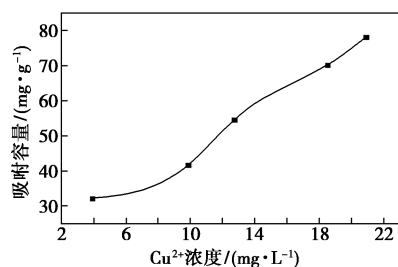


图 5 复合吸附材料吸附 Cu^{2+} 的等温吸附曲线图

表 1 室温条件下复合吸附材料对 Cu^{2+} 吸附等温线参数^①

吸附等温式	Langmuir			Freundlich		
等温式参数	$K_L/$ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	$Q_m/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	K_F	n	R^2
参数值	0.32	42.3	0.5471	6.728	1.186	0.9735

注:① K_L 为吸附平衡常数; Q_m 为最大吸附容量; K_F 为与吸附能力有关的 Freundlich 常数; n 为异质性常数。

吸附等温方程来描述,Freundlich 模型的相对协同系数(R^2)为 0.9735。室温条件下复合吸附材料对 Cu^{2+} 吸附等温线参数见表 1。从表 1 可知,Langmuir 模型的相对协同系数(R^2)为 0.5471,小于 Freundlich 模型的 R^2 为 0.9735,由此可知,复合吸附材料对 Cu^{2+} 的吸附符合 Freundlich 等温吸附模拟方程,Freundlich 等温吸附式表示该吸附为多分子层吸附,吸附状态属于多层吸附,并且吸附表面的不均匀性对吸附也会有一定的影响,且 n 值为 1.186 大于 1,故该复合材料在研究范围内为选择性吸附过程。

3 结论

以石墨粉和壳聚糖为原料,成功制得氧化石墨烯/改性磁性壳聚糖复合吸附材料。氧化石墨烯/改性磁性壳聚糖复合材料对 Cu^{2+} 具有显著的吸附效果。在 $\text{pH}=6$,吸附时间为 90min,氧化石墨烯/改性磁性壳聚糖复合材料用量为 50mg 条件下,氧化石墨烯/改性磁性壳聚糖复合材料对 Cu^{2+} 浓度为 50mg/L 的 100mg/L 溶液的吸附容量达到 70.3mg/g ,经过 10 次洗脱后对 Cu^{2+} 的吸附容量为 64.7mg/g ,是原吸附容量的 92%。氧化石墨烯/改性磁性壳聚糖复合材料制备方法简单,反应条件温和,且材料来源广泛、廉价,可循环使用,具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] Huang X, Sillanpää M, Duo B U, et al. Water quality in the tibetan plateau: metal contents of four selected rivers[J]. Environmental Pollution, 2008, 156(2): 270-277.
- [2] Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157(2): 220-229.
- [3] Yang S, Chang Y, Wang H, et al. Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu^{2+} removal[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 351(1): 122-127.
- [4] 季君晖. Cu^{2+} 壳聚糖螯合物及壳聚糖吸附 Cu^{2+} 机理 XPS 研究[J]. 应用化学, 2000, 17(1): 115-116.

收稿日期: 2018-03-06

修稿日期: 2019-05-25