

直接炭化法制备的磁性 Co/C 吸附剂对 罗丹明 B 的吸附

陈 凯 白书立* 李换英 杨颖榆

(五邑大学生物科技与健康学院, 江门 529099)

摘 要 以 ZIF-67 为前驱体通过直接炭化法合成了具有磁性的 Co/C 纳米材料, 采用 X 射线衍射仪、全自动比表面及孔隙度分析仪和扫描电子显微镜对所得材料进行结构表征。以罗丹明 B 溶液模拟印染废水, 探究了废水浓度、pH 和温度等因素对吸附性能的影响。结果表明: 所合成的 Co/C 在较高的炭化温度(900℃)下形成了, 对罗丹明 B 溶液的吸附降解率可达 91% 以上, 同时吸附过程遵循 Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学模型。

关键词 废水, 磁性 Co/C 纳米材料, 吸附, 罗丹明 B

Adsorption of RB on the magnetic Co/C adsorbent prepared by a direct carbonization

Chen Kai Bai Shuli Li Huanying Yang Yingyu

(School of Biotechnology and Health Sciences, Wuyi University, Jiangmen 529099)

Abstract The magnetic Co/C nanocomposites were prepared by a direct carbonization method with ZIF-67 as a precursor. The obtained nanocomposites were characterized by several physicochemical techniques, including XRD, BET and SEM. The adsorption activity was evaluated by the degradation of Rhodamine B (RB) solution, and the influence of wastewater concentration, pH and temperature on the adsorption activity were investigated. The synthesized Co/C at high carbonization temperature (900℃) had an ordered carbon nanotube-like structure and magnetic Co nanoparticles with good crystallinity, and these had a large specific surface area. The adsorptive degradation rate of RB solution can reach more than 91%. The adsorption processes fit well to Langmuir isotherm model and second-order kinetic model.

Key words wastewater, magnetic Co/C nanomaterial, absorption, rhodamine B

我国纺织印染行业的发展, 产生了大量的成分复杂、污染物种类多、有机污染物浓度和毒性高、可生化性差的印染废水, 印染废水的治理也是化工环保行业关注的焦点^[1-3]。目前对印染废水处理的工艺根据原理不同可以分为物理法、化学法和生物法三类^[4-5]。物理法是指利用物理作用从废水中分离染料, 对废水进行深度处理, 主要包括吸附法、膜分离法和磁分离法等^[6]。化学法是通过化学反应等手段去除废水中的污染物, 生物法是利用微生物的生化反应来去除废水中的污染物。由于吸附法具有操作简单、不会产生二次污染等特点被广泛应用于处理印染废水。因此, 寻找一种廉价易得、易于分离且具有可循环性的吸附剂是吸附法的重点, 常见的吸

附剂有活性炭、吸附树脂、磁性纳米材料和金属有机骨架化合物(MOFs)材料^[7-11]。其中磁性纳米材料由于具有高磁性可以实现吸附剂和废水的快速有效分离, 操作简单, 解决了常规吸附剂回收分离困难等问题, 从而被广泛应用于印染废水的处理。Wu 等^[12]报道了采用制备的磁性纳米吸附剂 G/Fe₃O₄ 吸附处理玫瑰红 B 染料, 结果表明其有较好的吸附去除效果, 而且吸附剂易于回收处理。MOFs 材料是由金属配体和金属离子通过自组装构成的网络结构, 因具有较大的孔隙率和比表面积、易于吸附和分离污染物等特点受到广泛关注。彭琳等^[13]报道用 MOFs 材料制备的磁性多孔吸附剂对刚果红染料进行吸附降解, 结果表明其具有较高的吸附处理效果。

基金项目: 江门市科技局基础与理论科技计划项目(江科[2017]268 号)

作者简介: 陈凯(1994-), 男, 硕士研究生, 主要从事金属有机骨架化合物的研究。

联系人: 白书立(1976-), 男, 副教授, 主要从事环境催化材料的研究。

本研究以沸石咪唑类金属有机框架 ZIF-67 为前驱体进行直接碳化,将获得的磁性 Co/C 纳米材料(Co/C)作为吸附剂,并探究其在模拟印染废水罗丹明 B 中的吸附性能。

1 实验部分

1.1 磁性 Co/C 纳米吸附剂的制备

分别称取 0.04mol 2-甲基咪唑和 0.01mol 六水合硝酸钴于 100mL 烧杯中,各自加入 40mL 蒸馏水进行溶解;在磁力搅拌下,将钴盐溶液迅速倒入到 2-甲基咪唑溶液中,并搅拌 2h,随后静置 30min;将混合溶液进行抽滤(0.45 μ m 有机滤膜),并用水和乙醇分别洗涤 3 次,抽滤后的样品在 60 $^{\circ}$ C 下真空干燥 12h,制备得到 ZIF-67;将 ZIF-67 置于管式炉中,在 N₂ 保护下升温到 900 $^{\circ}$ C 冷却后即得到磁性 Co/C 纳米材料。

1.2 罗丹明 B 溶液的制备及吸附实验

配制不同浓度的罗丹明 B 溶液,用紫外分光光度计测定其在最大吸收波长 554nm 处的吸光度 A,通过绘制标准曲线得到其浓度和吸光度之间的线性关系。在吸附实验中,把不同含量的 Co/C 放入到不同浓度的罗丹明 B 溶液中,吸附一定时间后,间隔相同时间取样,测定罗丹明 B 的浓度,分别按照式(1)和式(2)计算其吸附量(q , mg/g)和吸附率(η , %)。

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{W} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_0 为吸附前的浓度,mg/L; C 为吸附后的浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; W 为吸附剂的质量,g。

1.3 吸附剂的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD,D8 ADV 型,德国布鲁克公司)对吸附剂的组成和结构进行表征;采用全自动比表面及孔隙度分析仪(BET,ASAP2460 型,麦克公司)对比表面积等参数进行分析;采用场发射扫描电子显微镜(SEM,SU8010 型,日本日立公司)对表面形貌进行分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 Co/C 的 XRD 谱图。由图可见,2 θ 为 45.3 $^{\circ}$ 、53.8 $^{\circ}$ 、77.7 $^{\circ}$ 附近处出现明显的衍射峰,分别对应于 Co 的(111)、(200)、(220)晶面的衍射峰;位

于 2 θ =25.6 $^{\circ}$ 附近的峰则是典型的石墨形貌的碳(002)衍射峰^[14]。表明本实验制得的 Co/C 在较高的碳化温度(900 $^{\circ}$ C)下,Co 粒子可起作为诱导碳的石墨化的催化剂,形成了有序的石墨化结构和结晶性能良好的磁性 Co 纳米粒子。

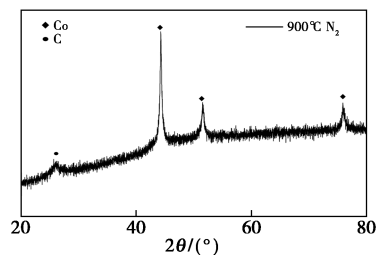


图 1 Co/C 的 XRD 谱图

2.2 BET 分析

由 Co/C 的 BET 测试结果可知,Co/C 的 BET 比表面积为 214.2m²/g;平均吸附孔径为 4.8nm。Co/C 的 N₂ 吸附等温线见图 2(a)。由图可见,Co/C 的吸附等温线呈现典型的第 IV 型:首先在较低相对压力 p/p_0 (小于 0.4) 时形成单层吸附,在中等相对压力 p/p_0 (大于 0.4) 下开始多层吸附,出现滞后环。Co/C 的孔径分布情况见图 2(b)。由图可见,Co/C 属于偏中孔型,基本不存在大孔。孔径分布较宽,在中孔孔径 4~5nm 附近有较大的孔容积,与等温吸附线结果相符。通过 BET 分析可知,制得的 Co/C 极易促使罗丹明 B 分子扩散到孔道内。

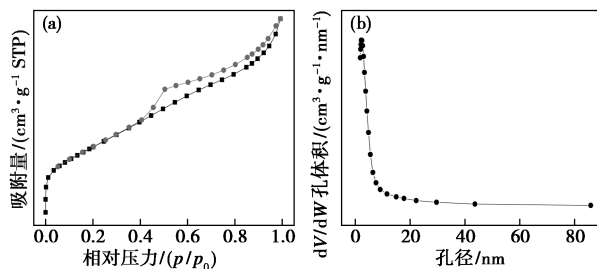


图 2 Co/C 的 N₂ 吸附等温线图(a)和 Co/C 的孔径分布图(b)

2.3 SEM 分析

图 3 为不同放大倍数下 Co/C 的 SEM 图。由图可知,通过直接碳化法制得的材料解决了通过直接合成方法或负载法加载的纳米颗粒容易位于纳米孔中或包封在孔道壁内的缺陷。碳纳米管之间相互交织,形成大的网络结构,在吸附剂的表面为吸附质提供大量的吸附位点。同时开放的孔道结构将提供方便的扩散通道,有利于染料分子罗丹明 B 在 Co/C 内部的快速扩散和吸附,进而获得较高的吸附速率。

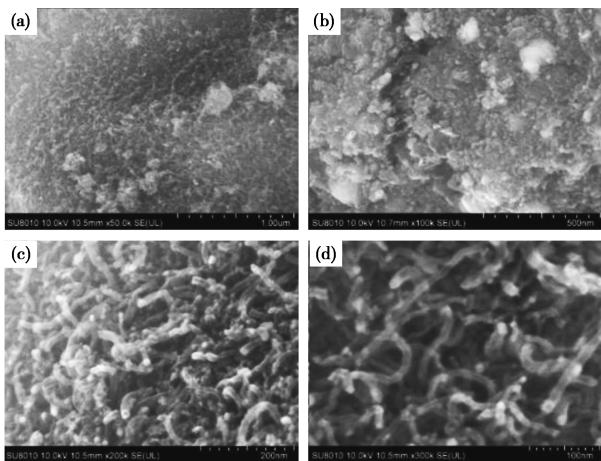


图3 不同放大倍数下 Co/C 的 SEM 图
[(a) $\times 50000$; (b) $\times 100000$; (c) $\times 200000$;
(d) $\times 300000$]

2.4 罗丹明 B 溶液初始浓度对 Co/C 吸附效果的影响

罗丹明 B 溶液初始浓度对 Co/C 吸附效果的影响见图 4。

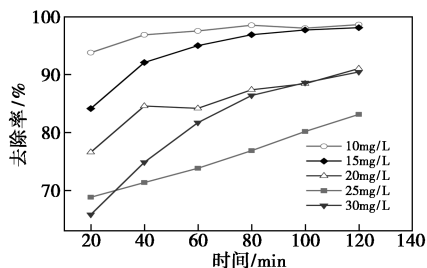


图4 罗丹明 B 溶液初始浓度对 Co/C 吸附效果的影响
(吸附剂用量 0.1g, $C_0 = 10 \sim 30 \text{ mg/L}$, $V = 100 \text{ mL}$,
吸附时间 2h, $T = 293 \text{ K}$, $\text{pH} = 5$)

由图可见,本实验制得的 Co/C 对罗丹明 B 有良好的去除效果,吸附时间为 20min 时即有一定的去除效果。对于低浓度(10mg/L、15mg/L)而言,反应 40min 去除率即可达到 90% 以上。对于中等浓度(20mg/L、25mg/L)而言,反应 120min 后去除率也可达到 90%。对于高浓度(大于 30mg/L)而言,去除率有所下降,反应需要延长或增加吸附剂量才可以提高去除率。随着反应时间的增加,罗丹明 B 印染废水的去除率有所上升。当处理的废水浓度较低时,Co/C 表面和孔道内部存在较多的吸附位点可与罗丹明 B 分子结合,而随着罗丹明 B 浓度的增加,Co/C 表面和孔道内部可以提供给吸附质的吸附位点数量减少,导致罗丹明 B 分子仍然保留在溶液体系中,吸附性能下降。综合考虑实际应用情况,本实验选取 20mg/L 作为实验模拟废水罗

丹明 B 的浓度。此时罗丹明 B 的去除率达到 91.5%, Co/C 对罗丹明 B 吸附量为 17.4mg/g。

2.5 pH 对 Co/C 吸附效果的影响

溶液的酸碱度对吸附性能可能有着重要的影响,为了考察 pH 对 Co/C 吸附效果的影响,在 100mL、20mg/L 的废水中,投加 100mg 吸附剂,设定 pH 分别为 3、5、7、9 和 11,结果见图 5。

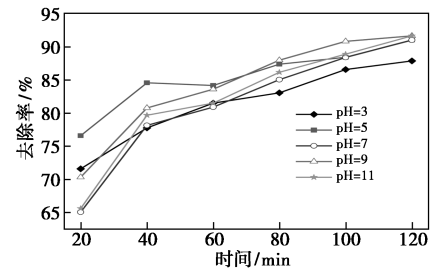


图5 pH 对 Co/C 吸附效果的影响
(吸附剂用量 0.1g, $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $V = 100 \text{ mL}$,
吸附时间 2h, $T = 293 \text{ K}$, $\text{pH} = 3 \sim 11$)

由图可知,pH 对罗丹明 B 去除率的影响不大,在 $\text{pH} = 3 \sim 11$ 范围内均能稳定存在,克服了普通磁性材料在酸性环境中不稳定、易溶解的缺点。在极酸条件下($\text{pH} = 3$)去除率有所下降,但下降的幅度不大。产生这种现象的原因可能是罗丹明 B 染料在溶液中带正电荷,在 pH 较低时,溶液中存在较多的 H^+ ,Co/C 表面被大量的质子包围时,酸性改变了磁性材料 Co/C 的性质, H^+ 与罗丹明 B 分子会产生竞争吸附,从而导致吸附效果下降^[15-16]。

2.6 温度对 Co/C 吸附效果的影响

温度是影响吸附剂吸附性能的重要因素之一。后续实验将 $\text{pH} = 5$ (不添加任何酸碱)、100mL 20mg/L 罗丹明 B 溶液作为实验模拟废水为研究,考察温度对 Co/C 吸附效果的影响,选取 293K(室温)、313K 和 333K 作为实条件验探究,向 100mL 20mg/L 的罗丹明 B 溶液中分别加入 100mg Co/C,操作方法同前,结果见图 6。

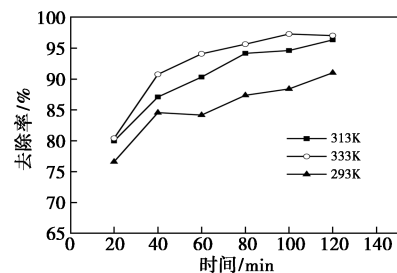


图6 温度对 Co/C 吸附效果的影响
(吸附剂用量 0.1g, $C_0 = 20 \text{ mg/L}$, $V = 100 \text{ mL}$,
吸附时间 2h, $\text{pH} = 5$, $T = 293 \sim 333 \text{ K}$)

由图可见,在一定温度范围内,罗丹明 B 的去除率随温度升高而上升,说明 Co/C 对罗丹明 B 的吸附过程是吸热的,温度升高加快了罗丹明 B 分子的热运动,有利于吸附反应的发生和加快 Co/C 对罗丹明 B 分子的吸附速率,进而提高了吸附效果。

2.7 吸附等温线研究

吸附等温线对于优化 Co/C 作为吸附剂的材料用量是非常有用的,同时,经验公式对于吸附实验数据的描述和结果预测也是很重要的。本实验分别采用 Langmuir 吸附模型和 Freundlich 吸附模型对 Co/C 对罗丹明 B 的吸附性能进行拟合^[17-18],拟合得到的模型参数见表 1。由表 1 可见,Langmuir 吸附模型的相关系数达到了 99%,所以 Langmuir 吸附模型能更好地描述 Co/C 对罗丹明 B 的吸附过程,主要是单分子层吸附。但结合材料 BET 表征分析结果及拟合的 Freundlich 吸附模型参数可知,该过程不只是单一的单层吸附,而是多种吸附结合的过程。

表 1 Co/C 对罗丹明 B 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线参数

温度/ K	Langmuir 吸附模型			Freundlich 吸附模型		
	$q_0/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$1/n$	$\lg K_f$	R^2
293	24.33	4.39	0.983	0.24	1.23	0.898
313	26.82	5.83	0.992	0.28	1.30	0.901
333	27.62	7.61	0.990	0.24	1.33	0.866

注: q_0 为每单位质量吸附剂的吸附量; K_L 为吸附速率常数。

2.8 吸附热力学研究

吸附热力学的研究可以了解吸附过程进行的程度与驱动力,根据文献^[17]方法计算得到罗丹明 B 在 Co/C 上吸附的相关热力学参数 ΔG^0 、 ΔS^0 和 ΔH^0 ,结果见表 2。

表 2 Co/C 对罗丹明 B 吸附的热力学参数

温度/K	$\Delta G^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
293	-6928.56	4702.96	39.70
313	-7722.52		
333	-8516.48		

由表 2 可见,在所研究的温度范围内 ΔG^0 均为负值,表明 Co/C 对罗丹明 B 的吸附过程是自发的。 ΔH^0 是正值说明吸附过程主要是吸热的,这与前面吸附过程得出的结论一致,随着温度的升高,罗丹明 B 的去除率升高。此外, ΔS^0 是正值,说明吸附过程

是一个熵增的过程,吸附过程中固-液界面的混乱度增加,Co/C 表面结合的水分子被罗丹明 B 分子所替代而进入溶液中,导致混乱度增加^[19],制得的 Co/C 有利于对罗丹明 B 进行吸附。

2.9 吸附动力学研究

对罗丹明 B 在 Co/C 上的吸附过程进行动力学拟合,参数见表 3。从表 3 可见,由准二级速率方程求出的 R^2 值均大于 0.99,明显大于准一级速率方程求出的 R^2 值(0.511~0.732),且从拟合方程得出的理论吸附容量与实验所得值十分接近,而由准一级速率方程求出的理论吸附容量与实验值偏差较大,因此认为罗丹明 B 在 Co/C 上的吸附行为遵循准二级动力学反应。

表 3 Co/C 对罗丹明 B 吸附的动力学参数

Co/C	$C_0=20\text{mg/L}, \text{pH}=5$		
温度/K	293	313	333
$q_{e,\text{exp}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	17.4317	18.4285	18.6084
准一级动力学方程参数			
$K_1\times 10^{-3}/\text{min}^{-1}$	80.78	82.84	91.91
R^2	0.511	0.608	0.732
$q_{e,\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	45.2992	44.4760	46.0427
准二级动力学方程参数			
$K_2\times 10^{-3}(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	20.11	19.35	22.81
R^2	0.997	0.999	0.999
$q_{e,\text{cal}}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	17.4398	18.6359	18.8929

注: $q_{e,\text{exp}}$ 为实验参数; $q_{e,\text{cal}}$ 为理论参数。

3 结论

采用溶剂法合成典型的有机金属框架材料 ZIF-67,并以 ZIF-67 为前驱体,通过直接碳化法合成了具有吸附性能的磁性 Co/C 纳米材料。Co/C 纳米材料对罗丹明 B 具有较好的吸附效果,对罗丹明 B 的吸附等温线符合 Langmuir 模型,吸附的动力学方程符合准二级动力学方程。该吸附剂具有磁性的特点实现回收和重复使用,具有潜在的工业应用前景。

参考文献

- [1] 戚永洁,李俊波,蒋素英,等.印染废水的复合氧化剂耦合铁碳硫化床深度处理[J].印染,2017,43(16):15-18.
- [2] 孙冲,王瑞,王晓晴,等. Fe^{3+} 掺杂 TiO_2 /硅藻土复合光催化剂催化降解罗丹明 B[J].印染,2019,45(7):17-21.
- [3] 马玉萍.印染废水深度处理工艺现状及发展方向[J].工业用水和废水,2013,44(4):1-5.

(下转第 273 页)