

碳纳米管负载纳米铁复合材料的绿色合成及其对 U(VI) 的去除

刘 清¹ 尹志康¹ 招国栋^{2*}

(1. 南华大学污染控制与资源化技术湖南省重点实验室, 衡阳 421001;

2. 南华大学环境保护与安全工程学院, 衡阳 421001)

摘 要 利用向日葵提取液绿色合成碳纳米管负载纳米铁复合材料(N-Fe/CNT), 用于去除水体中的铀。考察投加量、pH、U(VI)初始浓度、反应温度和反应时间等因素对 N-Fe/CNT 去除铀的效果, 利用 X 射线衍射、扫描电镜、X 射线能谱和红外光谱等技术对 N-Fe/CNT 微观结构进行表征分析。结果表明: 在投加量为 5g/L、pH=5、U(VI)初始浓度为 10mg/L、反应温度为 40℃、反应时间为 90min 条件下, N-Fe/CNT 对铀的去除率为 97.2%。

关键词 复合材料, 绿色合成, 纳米铁, U(VI)

Green synthesis of N-Fe/CNT for the removal of U(VI)

Liu Qing¹ Yin Zhikang¹ Zhao Guodong²

(1. Hunan Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, University of South China,

Hengyang 421001; 2. School of Environmental Protection and Safety Engineering,

University of South China, Hengyang 421001)

Abstract Fe nanoparticles supported on carbon nanotubes (N-Fe/CNT) were green synthesized using sunflower extract were prepared to remove uranium from water. The nanocomposites were characterized by XRD, SEM, EDS and FT-IR to analyze the mechanism of uranium removal, and the optimum parameters of removing process was also determined. Experiments shown that the removal rate of uranium reached 97.2% at the condition of pH=5, the dosage of 5g/L, the reaction time of 90min, the reaction temperature of 40℃ and the initial uranium concentration of 10mg/L.

Key words compound material, green synthesis, nano-iron, U(VI)

含铀废水是铀矿开采及冶炼过程中危害极大的污染物, 具有放射性、易迁移等特点, 且绝大部分为低浓度铀, 迫切需要寻找一类既高效又环保的材料处理含铀废水。本课题组采用向日葵提取液绿色合成碳纳米管负载纳米铁复合材料, 克服了液相还原法、高能球磨法等传统方法制备纳米铁材料所带来的成本高、二次污染等缺点^[1]。

碳纳米管(CNT)具有优异的吸附性能, 在物理、化学性质上表现突出^[2], 具有较大的比表面积, 机械强度较高, 是优良的颗粒载体材料, 经酸氧化处理后原子层上包含大量羧基、羟基等官能团, 能与重金属离子之间发生络合与离子交换反应^[3]。

本研究采用向日葵提取液还原亚铁离子, 与经

过酸处理后的碳纳米管机械搅拌得到碳纳米管负载纳米铁复合材料(N-Fe/CNT), 将纳米铁固定化不仅可以保持纳米铁的固有特性, 还能增强其稳定性。考察了投加量、pH、U(VI)初始浓度、反应温度和反应时间等因素对 U(VI)去除效果的影响, 并采用扫描电镜、X 射线衍射、X 射线能谱和红外光谱等技术对材料进行表征分析, 探究了 N-Fe/CNT 去除 U(VI)的机理。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

FeSO₄·7H₂O、U₃O₈、NaOH、盐酸、无水乙醇等化学药品均为分析纯; 实验用水为去离子水, 多壁

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(51304122); 南华大学“青年英才”人才支持计划资助项目(南华政发[2014]49号)

作者简介:刘清(1979-), 女, 博士, 教授, 主要从事矿冶工程污染控制与资源化研究。

联系人:招国栋。

碳纳米管,南京先锋纳米科技有限公司。

扫描电子显微镜(SEM,S4800型),日本Hitachi公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Nicolet-460型),美国赛默飞公司;X射线衍射仪(XRD,Ultima IV型),美国Rigaku公司;X射线能谱仪(EDS,X-Max型),英国牛津公司;紫外-可见光分光光度计(UV-Vis,岛津UV-2552型),杭州瑞析科技有限公司。

1.2 碳纳米管绿色纳米铁(N-Fe/CNT)复合材料的制备

(1)取200g剪碎的向日葵叶放于烧杯中,加1L蒸馏水,置于80℃水浴锅中加热2h,抽滤得到向日葵叶提取液。在40℃,氮气流速50mL/min的条件下,将向日葵提取液与400mL 0.05mol/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液等体积混合于三颈瓶中,搅拌90min得到纳米铁悬浊液。

(2)称量0.8g碳纳米管置于纳米铁悬浊液中继续机械搅拌90min得到的溶液为复合材料悬浊液。静止4h,倒出上清液,剩下的固体置于-40℃的冷冻箱中冷冻12h,后置于冷冻干燥箱中冷冻干燥24h,制成N-Fe/CNT复合材料。

1.3 N-Fe/CNT去除U(VI)的计算

在50mL锥形瓶中加入20mL 10mg/L铀标准溶液,称取0.1g N-Fe/CNT材料加入到锥形瓶中,密封,在200r/min的摇床恒温振荡2h后,过滤,用UV-Vis在最大吸收波长578nm下测定滤液中残余铀的浓度,根据式(1)计算铀的去除率。

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

式中, C_0 为U(VI)的初始浓度,mg/L; C 为上清液中U(VI)的残余浓度,mg/L; η 为U(VI)的去除率,%。

2 结果与讨论

2.1 SEM分析

图1为N-Fe/CNT反应前后的SEM图。由图可见,合成的N-Fe/CNT形态规则,分散均匀,基本呈球状和椭球状,平均粒径在30~60nm之间;放大后可以看出N-Fe/CNT表面出现网状结构,碳纳米管表面被纳米铁均匀地包围着。由于纳米铁与碳纳米管均有较高的比表面积^[4-5],N-Fe/CNT可充分利用对U(VI)吸附与去除的反应位点,加速对U(VI)的去除效率。反应后,N-Fe/CNT形状不规则,粒径增大,U(VI)填充于N-Fe/CNT缝隙和表面,与

N-Fe/CNT发生了反应。

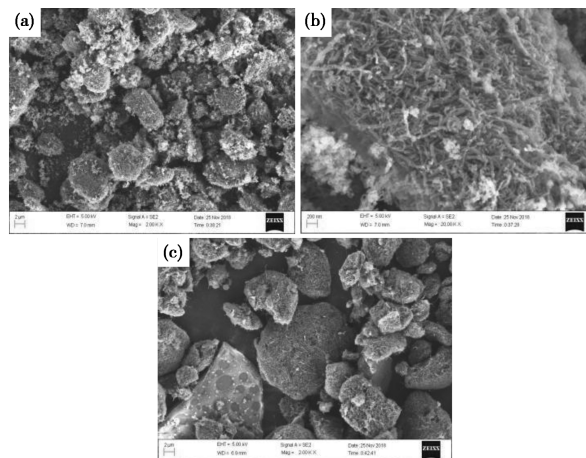


图1 N-Fe/CNT反应前后的SEM图
[(a)反应前;(b)反应前放大后(5000×);(c)反应后]

2.2 FT-IR分析

图2为向日葵提取液、碳纳米管和N-Fe/CNT反应前后在波数为400~4000 cm^{-1} 范围内的FT-IR谱图。由图可见,向日葵提取液、碳纳米管和N-Fe/CNT(反应前)均在3422 cm^{-1} 处出现羧基基团—OH键的伸缩振动峰,1716 cm^{-1} 处出现了羧酸化合物中C=O的伸缩振动峰,1412 cm^{-1} 处出现了C=C伸缩振动峰,1120 cm^{-1} 处出现了酚羟基和羧基—OH弯曲振动峰,表明向日葵和碳纳米管表面所具有的大量含氧官能团均成功负载于合成的N-Fe/CNT中^[6-7],使N-Fe/CNT表面具有大量能与铀相结合的一OH、C=C等有机官能团。另外,N-Fe/CNT在与铀反应后,在770 cm^{-1} 和1120 cm^{-1} 处出现了强度较大的 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 振动峰,说明N-Fe/CNT中的铁与铀发生了氧化还原反应^[8],形成的铁氧化物包裹在材料表面。

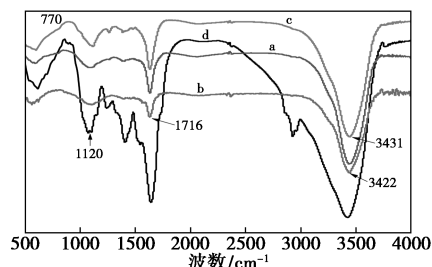


图2 向日葵提取液、碳纳米管和N-Fe/CNT反应前后的FT-IR谱图
(a:向日葵提取液;b:碳纳米管;c:N-Fe/CNT反应前;d:N-Fe/CNT反应后)

2.3 XRD分析

图3为N-Fe/CNT去除U(VI)反应前后的

XRD 谱图。由图可见, $2\theta=20^\circ$ 、 25.93° 、 44.60° 处分别出现了铁氧化物、铁氢氧化物和 Fe^0 的特征衍射峰^[9], 且在反应后, 铁氢氧化物的特征峰增强, 表明在与铀的反应中, 部分铁氧化物转化成了氢氧化物。

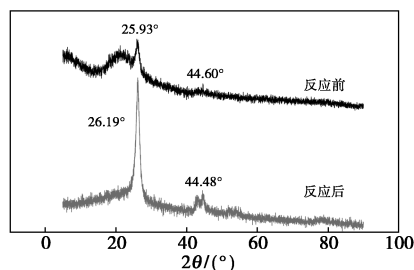


图 3 N-Fe/CNT 反应前后的 XRD 谱图

2.4 EDS 分析

图 4 为 N-Fe/CNT 反应前后的 EDS 谱图。由图可见, 合成的 N-Fe/CNT 中含有的主要元素为 C (87.30%)、O (9.56%) 和 Fe (1.84%), 铁元素的存在证明纳米铁成功负载到碳纳米管中, 大量的碳元素一方面来自碳纳米管及其有机基团, 另一方面来自向日葵提取液的有机官能团; 氧元素的存在进一步表明了合成的复合材料包括大量的含氧基团, 结果与 FT-IR 分析相互印证。N-Fe/CNT 与铀反应后, 检测到材料表面存在铀元素, 说明 N-Fe/CNT 对铀的吸附与去除, 反应前后铁元素略有减少, 这可能是 N-Fe/CNT 中的纳米铁在去除 U(VI) 的反应过程中生成了 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和铁氢氧化物等^[10-11]。

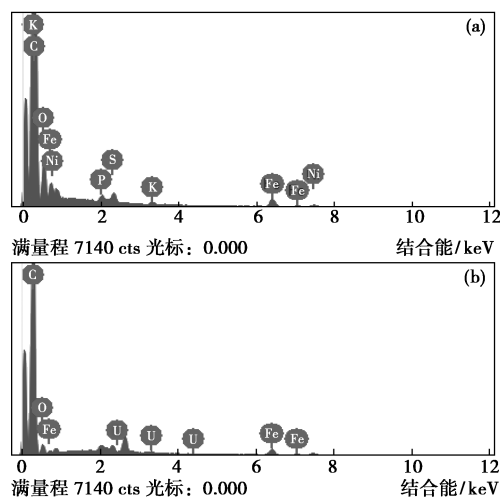


图 4 (N-Fe/CNT) 反应前后的 EDS 能谱图
[(a) 反应前; (b) 反应后]

2.5 N-Fe/CNT 去除 U(VI) 的影响因素分析

2.5.1 N-Fe/CNT 投加量

取 5 组 20 mL 10 mg/L 铀标溶液, 控制反应参数: 反应温度为 40°C 、反应时间为 2 h、200 r/min 的

摇床振荡速度、pH 为 5, 考察 N-Fe/CNT 投加量 (0.5 g/L、2.5 g/L、5 g/L、7.5 g/L、10 g/L) 对 U(VI) 去除效果的影响, 结果见图 5。

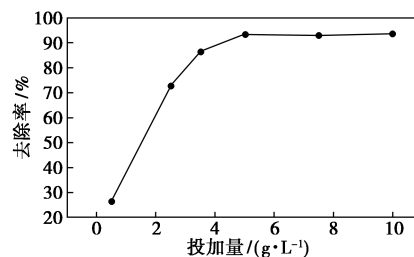


图 5 N-Fe/CNT 投加量对 U(VI) 去除效果的影响

由图可见, 随着 N-Fe/CNT 投加量的逐渐增大, N-Fe/CNT 对 U(VI) 的去除率逐渐增大。当 N-Fe/CNT 投加量由 0.5 g/L 上升到 5 g/L 时, U(VI) 的去除率由 26.3% 上升到 93.3%, 其后继续增加 N-Fe/CNT 投加量几乎对去除率无影响, 原因是参与反应的位点达到一个饱和状态。因此 N-Fe/CNT 的最佳投加量为 5 g/L。

2.5.2 U(VI) 初始浓度

取 6 组 20 mL 不同浓度的 U(VI) 溶液, 控制反应参数: 反应温度为 40°C 、反应时间为 90 min、200 r/min 的摇床振荡速度、pH 为 5、N-Fe/CNT 投加量为 5 g/L, 考察 U(VI) 初始浓度 (5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L、50 mg/L) 对 N-Fe/CNT 去除 U(VI) 效果的影响, 结果见图 6。

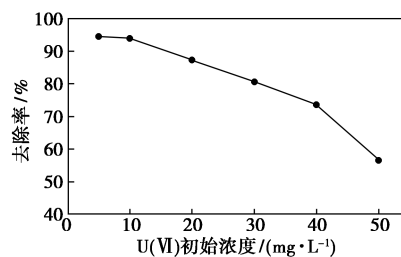


图 6 U(VI) 初始浓度对 N-Fe/CNT 去除 U(VI) 效果的影响

由图可见, U(VI) 初始浓度从 5 mg/L 增至 50 mg/L, N-Fe/CNT 对 U(VI) 的去除率从 94.4% 降至 56.6%。经过纯化后的碳纳米管, 表面存在羟基、羧基等各种活性基团^[12], 且 N-Fe/CNT 在制备过程中结合了向日葵提取液中大量的有机基团, 尤其是多元醇和多元酚, 上述官能团可与铀酰离子形成离子键、共价键、配位键和氢键等不同的相互作用力。在低浓度含铀废水中, N-Fe/CNT 可提供充足的铀活性位点, 产生更多的有效碰撞, 加强了 N-Fe/CNT 对铀的去除率。N-Fe/CNT 对低浓度铀的处

理效果较好,故选取 10mg/L 为最佳 U(VI) 初始浓度。

2.5.3 反应温度

取 5 组 20mL 10mg/L 的铀标溶液,控制反应参数:反应时间 120min、摇床转速 200r/min、pH 为 5、投加量为 5g/L,考察反应温度(10℃、20℃、30℃、40℃、50℃)对 N-Fe/CNT 去除 U(VI) 效果的影响,结果见图 7。

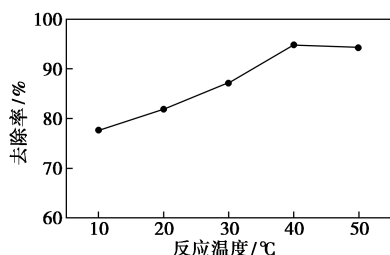


图 7 反应温度对 N-Fe/CNT 去除 U(VI) 效果的影响

由图可见,当温度在 10~40℃ 之间逐渐升高时,N-Fe/CNT 对 U(VI) 的去除效果逐渐加强,对 U(VI) 的去除率由 77.6% 上升到 94.7%,其后温度继续升高,U(VI) 去除效果没有发生明显变化。可能的原因是随着温度的升高材料活性增强,铀酰离子在水溶液中的运动加剧^[13],铀在迁移运动过程中增加了与 N-Fe/CNT 的接触机会,从而提高了铀的去除效果。因此,最佳反应温度为 40℃。

2.5.4 反应时间

取 10 组 20mL 10mg/L 的铀标溶液,控制反应参数:反应温度为 40℃、200r/min 的摇床振荡速度、pH 为 5、投加量为 5g/L,考察反应时间(10min、20min、30min、40min、50min、60min、70min、90min、120min、180min)对 N-Fe/CNT 去除 U(VI) 效果的影响,结果见图 8。

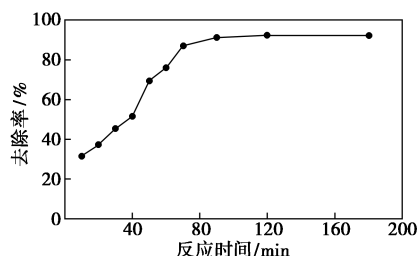


图 8 反应时间对 N-Fe/CNT 去除 U(VI) 效果的影响

由图可见,90min 后 N-Fe/CNT 与铀的反应基本达到平衡,当延长反应时间到 120min 时,N-Fe/CNT 对 U(VI) 的去除率也仅从 91.1% 提高到 92.3%。其后再延长反应时间,去除率也没有明显增加。N-Fe/CNT 中的碳纳米管吸附铀酰离子,达

到反应平衡时,碳纳米管的吸附位点已被铀酰离子占据;同时,N-Fe/CNT 表面的纳米铁与铀发生反应,形成铁氧化物或铁氢氧化物,包裹在纳米铁表面,阻碍了反应的进行。因此,最佳反应时间为 90min。

2.5.5 pH

取 7 组 20mL 10mg/L 的铀标溶液,控制反应参数:反应温度为 40℃、反应时间为 90min、200 r/min 的摇床振荡速、N-Fe/CNT 投加量为 5g/L,考察 pH(2、3、4、5、6、7、8、9)对 N-Fe/CNT 去除 U(VI) 效果的影响,结果见图 9。

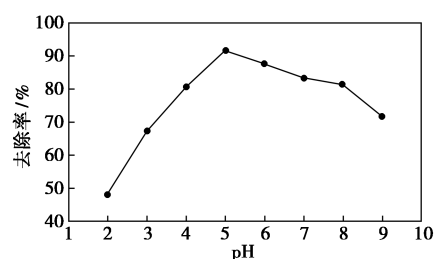


图 9 pH 对 N-Fe/CNT 去除 U(VI) 效果的影响

由图可见,在 $2 < \text{pH} < 5$ 范围内,随 pH 的升高,U(VI) 去除率显著提高;而 $5 < \text{pH} < 9$ 时,U(VI) 的去除率随 pH 升高逐渐降低;pH=5 时,对 U(VI) 的去除率达到峰值 91.46%。在强酸性条件下,大量的 H^+ 一方面与碳纳米管及纳米铁发生反应,影响 N-Fe/CNT 的结构稳定性,另一方面与 UO_2^{2+} 相互竞争,占据亲核位点,从而导致 N-Fe/CNT 去除铀的性能降低。随着 pH 从 5 增加到 9, OH^- 与 UO_2^{2+} 形成了较低吸附亲和力的离子,如 $[\text{UO}_2\text{OH}]^+$ 、 $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4]^{2+}$ 、 $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ 、 $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7]^-$,使 N-Fe/CNT 对铀的吸附量减小,导致铀去除率降低^[14]。N-Fe/CNT 在弱酸性条件下去除效果较好,因此最佳 pH 为 5。

2.5.6 铀去除性能对比

分别采用向日葵提取液、碳纳米管、绿色合成纳米铁(FeNPs)及 N-Fe/CNT 对水溶液中的铀进行去除,对比结果见图 10。

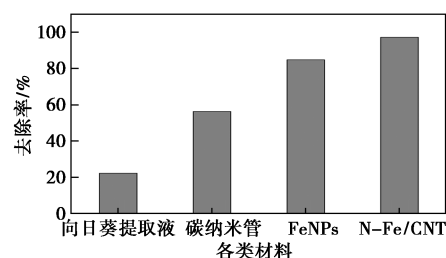


图 10 向日葵提取液、碳纳米管、FeNPs 及 N-Fe/CNT 对水溶液中铀的去除性能对比图

由图可见,在最优工艺条件下,N-Fe/CNT 对铀的去除率可达到 97.2%,优于单独的植物向日葵提取液、碳纳米管、FeNPs。用绿色合成制备的碳纳米管负载纳米铁复合材料,一方面,增大了纳米铁的分散性和稳定性;另一方面,纳米铁与碳纳米管相结合,增加了吸附位点和氧化还原的协同作用;第三,绿色合成过程向日葵提取液中的大量有机基团对 N-Fe/CNT 进行改性,增加了铀吸附和反应位点,从而增强了 N-Fe/CNT 对铀的去除性能。

3 结论

(1)利用向日葵提取液绿色合成的碳纳米管负载纳米铁复合材料,呈球状与椭球状,平均粒径在 30~60nm 之间,分散性较好;纳米铁附着于碳纳米管表面,且以 Fe^0 、铁氧化物和铁氢氧化物形式存在,表面有大量的能与铀相结合的一OH、C=C 等有机官能团。

(2)考察 N-Fe/CNT 投加量、反应温度、反应时间、U(VI)溶液初始浓度和 pH 等因素对 N-Fe/CNT 去除 U(VI)效果的影响,确定最佳工艺条件:在投加量 5g/L、反应温度 40℃、反应时间为 90min、U(VI)初始浓度为 10mg/L、pH=5,铀的去除率达到 97.2%。

(3)N-Fe/CNT 去除铀的过程主要通过其中的碳纳米管、纳米铁以及表面的有机基团对铀的吸附、还原等共同完成的,N-Fe/CNT 中的铁元素与铀反应生成了铁氧化物及铁氢氧化物。

参考文献

[1] 刘妍君,李剑锋,陈祖亮,等.纳米铁的绿色合成及其去除水中

污染物研究进展[J].水处理技术,2019,45(1):6-11.

[2] 杨全红,刘敏,成会明,等.纳米碳管的孔结构相关物性和应用[J].材料研究学报,2009,15(4):384-387.

[3] 海浩,王可,马忆波,等.多壁碳纳米管氧化改性及其对酚类吸附性能的研究[J].北京大学学报,2019,55(5):961-967.

[4] Jiang Lili, Li Shujun, Hou Xingang, et al. Amino and thiol modified magnetic multi-walled carbonnanotubes for the simultaneous removal of lead, zinc, and phenol from aqueous solutions[J]. Applied Surface Science, 2016, 369: 398-413.

[5] 张显龙,张思阳,冯婧微.纳米铁的制备及去除废水中的 Cr(VI)[J].环境工程学报,2012,9(6):3167-3172.

[6] 招国栋,吴杨,郑嘉鸿,等.绿色合成膨润土负载零价纳米铁对 U(VI)的去除研究[J].环境与发展,2018,30(2):104-106.

[7] Zhu Fang, Ma Shaoyun, Liu Tao, et al. Green synthesis of nano zero-valent iron/Cu by green tea to remove hexavalent chromium from groundwater[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 174: 184-190.

[8] 刘清,郑嘉鸿,招国栋.红背桂叶提取液合成纳米铁及其对 U(VI)的去除[J].化工新型材料,2019,47(7):178-182.

[9] 张守秋,岑洁,吕德义,等.纳米零价铁去除水中重金属铅、铬离子的研究[J].高校化工工程学报,2019,33(3):525-529.

[10] 杨晓丹,王玉如,李敏睿.纳米零价铁的制备、改性及对废水中重金属和有机污染物的去除[J].化工进展,2019,38(7):3412-3424.

[11] Fazlzadeh M, Rahmani K, Zarei A, et al. A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr(VI) from aqueous solutions[J]. Advanced Powder Technology, 2017, 28(1): 122-130.

[12] 刘剑洪,吴双泉,何传新,等.碳纳米管和碳微管的结构、性质及其应用[J].深圳大学学报理工版,2013,30(1):1-11.

[13] 许玉历,张康,肖方竹,等.功能化间羧基苯偶氮基杯[4]芳烃对称硫醚衍生物的制备及其对 U(VI)的吸附行为研究[J].原子能科学技术,2020,54(1):23-29.

[14] 曾琼瑶,阳鹏飞,雷卫瑞,等.ZnS/AC 复合材料的制备及对铀酰离子的吸附性能[J].水处理技术与环境保护,2019,36(4):751-758.

收稿日期:2019-02-27

(上接第 147 页)

果表明随着 G/PEG 掺量的增加,所形成的沥青胶浆的玻璃化转变温度越高,在尽可能多的掺加 G/PEG 复合相变材料的条件下,保持路用沥青胶浆性能具有良好的水平,发现 G/PEG 不大于 1:5 时所制备的改性沥青胶浆具有良好的低温性能。综上所述可以得出,G/PEG 掺杂在 SBS 改性沥青的比例为 1:5 时所制备成的 G/PEG-SBS 改性沥青胶浆具有良好的高低温性能和降温效果。

参考文献

[1] 王朝辉,李彦伟,杨露,等.Tourmaline 改性沥青混凝土路面降温性能研究[J].功能材料,2014,45(11):11081-11086.

[2] 唐伯明,丁勇杰,曹雪娟,等.路面污染物对热反射沥青路面降

温效果的影响[J].建筑材料学报,2012,15(6):793-797.

[3] 何丽红,王浩,杨帆,等.聚乙二醇/SiO₂ 定形相变材料在沥青中的相变储热性能[J].化工进展,2018,37(3):1076-1083.

[4] 王浩,何丽红,杨帆,等.聚乙二醇/石墨烯纳米片复合相变材料的制备及其性能研究[J].应用化工,2018,47(6):1119-1122,1126.

[5] 冯哲,虎东霞,赵龙,等.相变材料在道路工程中的研究现状综述[J].材料导报:纳米与新材料专辑,2015,29(1):144-147.

[6] 马翥,王晓曼,李超,等.相变材料在沥青混凝土路面中的应用前景分析[J].公路,2009(12):115-118.

[7] 何丽红,杨帆,佟禹,等.石蜡/膨胀石墨复合相变材料在冷拌沥青混合料中的应用[J].公路,2016(8):181-185.

[8] 张金喜,王超.基于多应力蠕变回复试验的沥青结合料高温性能评价[J].北京工业大学学报,2013,39(12):1849-1854,1860.

收稿日期:2019-02-20