

Fe-NCM复合材料的制备及其对水中Cr(VI)的吸附性能研究

马春梅, 乔玉璇, 宋剑斌, 武晋雄*, 闫秀玲*

伊犁师范大学, 化学与环境科学学院, 新疆 伊宁

Email: 1476079915@qq.com, 2388570773@qq.com, jianbin1102@163.com, *18403433951@163.com, *xlyan1212@163.com

收稿日期: 2021年8月15日; 录用日期: 2021年9月10日; 发布日期: 2021年9月17日

摘要

随着工业化的发展, 水体中的重金属污染问题日益严重, 使得国内外对其关注越来越多。铬污染在重金属污染行列中尤为突出, 如何更好地处理Cr污染问题迫在眉睫。我们采用多孔疏松的结构和特殊的磁化特性的磁性碳材料去除水中重金属离子, 将水体中的Cr(VI)还原成无害的Cr(III)。本论文采用水热法制备Fe-NCM复合材料, 利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析Fe-NCM的结构特征。吸附实验表明: 初始pH值为2.0、吸附时间为360 min, Fe-NCM复合材料对Cr(VI)的吸附容量可达49.05 mg·g⁻¹, 具有较好的去除Cr(VI)效果, 同时吸附等温线数据符合Langmuir模型且动力学模型符合拟二级动力学模型, 说明该吸附剂的吸附机制是单分子层的化学吸附。

关键词

生物炭, Fe-NCM复合材料, 吸附, Cr(VI)

Preparation of Fe-NCM Composite and Adsorption Properties for Cr(VI) in Water

Chunmei Ma, Yuxuan Qiao, Jianbin Song, Jinxiong Wu*, Xiuling Yan*

College of Chemistry and Environmental Science, Yili Normal University, Yining Xinjiang

Email: 1476079915@qq.com, 2388570773@qq.com, jianbin1102@163.com, *18403433951@163.com, *xlyan1212@163.com

Received: Aug. 15th, 2021; accepted: Sep. 10th, 2021; published: Sep. 17th, 2021

*通讯作者。

文章引用: 马春梅, 乔玉璇, 宋剑斌, 武晋雄, 闫秀玲. Fe-NCM 复合材料的制备及其对水中 Cr(VI)的吸附性能研究[J]. 材料科学, 2021, 11(9): 994-1002. DOI: 10.12677/ms.2021.119115

Abstract

With the development of industrialization, the problem of heavy metal pollution in water is becoming more and more serious, which makes more and more attention at home and abroad. Chromium pollution is particularly prominent in the ranks of heavy metal pollution. How to better deal with Cr pollution is imminent. We use magnetic carbon materials with porous loose structure and special magnetization characteristics to remove heavy metal ions in water, and change Cr(VI) in water into harmless Cr(III). In this paper, Fe-NCM composites were prepared by hydrothermal method. The properties of Fe-NCM composites were characterized by field emission scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that the initial pH value was 2.0 and under 360 min, the maximum adsorption capacity of Fe-NCM composite material for Cr(VI) was $49.05 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, which indicated that Fe-NCM composite material had a good removal effect on Cr(VI). The adsorption isotherm data accorded with Langmuir model and the kinetic model accorded with pseudo-second-order model, which indicated that the adsorption mechanism of the adsorbent was monomolecular chemical adsorption.

Keywords

Biochar, Fe-NCM Composites, Adsorption, Cr(VI)

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

作为对人体具有伤害性的金属元素, Cr 主要是以三种价态存在, 其中 Cr(III)和 Cr(VI)在水中可稳定存在, 一定范围内也可互相转化[1]。一般而言, Cr(III)对人体的伤害较小, 但 Cr(VI)对人体毒害很大, 它很大程度上会导致人体过敏性反应的出现, 且 Cr(VI)具有氧化性, 对自然界和人类健康构成一定的威胁[2]。越来越多的铬污染事件引起人们的高度重视, 各个国家为解决铬污染而运用了很多方法。迄今为止, 能够较好解决水中铬污染的方法主要有: 氧化还原法、电解法、吸附法。吸附法是利用具有特殊表面结构的物质吸收分离水体中污染物的水处理过程。活性炭因具有吸附效果好、廉价等优点而倍受关注, 但其选择性和再生性较差[3] [4]。近年来, 在活性炭吸附剂的研发方面, 研究者们选择不同来源的碳材料来制备活性炭, 且单一的碳材料吸附性能有限, 磁性复合材料不但具有磁性, 而且可分离回收, 并会在一定程度上增强材料的吸附性能[5]。高海荣[6]等人利用化学共沉淀法合成磁性黑藻生物炭复合材料, 实验证明此复合材料对 Cu^{2+} 有较好的吸附效果。

本论文以生物炭为原料, 通过水热法制备出 Fe-NCM 复合材料吸附剂, 研究此吸附剂的最佳反应条件, 同时通过一系列的表征方法分析此吸附剂的形貌结构特征, 进而通过等温线模型、吸附动力学模型探索吸附过程中的反应机制。

2. 实验部分

2.1. 原料和试剂和实验设备

2.1.1. 原料

将一定量的生物炭用去离子水数次冲洗, 直至中性, 自然风干, 后置于 80°C 的烘箱干燥。将干燥好

的生物炭粉碎，粉末过 80 目筛，过筛后的生物炭粉末材料进行焙烧，密封保存。

2.1.2. 试剂

本实验中所使用的主要试剂有：重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)、硫酸亚铁($FeSO_4$)、三氯化铁($FeCl_3$)、尿素($CO(NH_2)_2$)等，本实验所使用试剂均为分析纯。

2.1.3. 实验仪器

本实验中采用到的实验仪器：粉碎机(250A)、电热鼓风干燥箱(KQ-700DE)、红外光谱仪(IR Pestic-21)、分析天平(FA2104N)、pH 计(PHSJ-5)、X-射线衍射仪(D8 Advance)、紫外分光光度计(7230G)、场发射扫描电子显微镜(JSM-7500F)等。

2.2. Fe-NCM 复合材料的制备

称取 0.1824 g $FeSO_4$ 和 0.2 g $FeCl_3$ 溶于 20 mL 25% 氨水中，在 70℃ 下水浴搅拌 1 h。与 0.3824 g 生物炭体以及 0.3824 g 尿素置于反应釜中加去离子水至 50 mL，将反应釜拧紧，置于 180℃ 的烘箱中保温 10 h，取出后水洗直至中性，放入 80℃ 的烘箱中干燥 3 h，产物命名为 Fe-NCM，密封保存。

2.3. 吸附实验

1) 浓度对吸附性能的影响和吸附等温线

配置初始浓度为 10~50 $mg \cdot L^{-1}$ Cr(VI) 溶液。用移液管分别取 30 mL 上述溶液于锥形瓶中，调整溶液的 pH 为 2.0，每一份中都加入 Fe-NCM，置于 25℃ 的恒温摇床中摇荡 12 h 后进行取样测定[7] [8]。所有的吸附实验重复三次，结果取平均值。

去除率 η 和吸附量 q_t 分别由(1)、(2)式计算：

$$\eta = (c_0 - c_t) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = (c_0 - c_t) V / m \quad (2)$$

式中，

c_0 : Cr(VI) 离子初始浓度($mg \cdot L^{-1}$),

c_t : 接触时间为 $T(\min)$ 时的浓度,

V : 溶液体积(L),

m : 吸附材料质量(g),

q_t : $T \min$ 时刻的吸附量($mg \cdot g^{-1}$)。

Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线线性方程如下：

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{c_e}{q_m} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (4)$$

式中，

q_m : 最大吸附量($mg \cdot g^{-1}$),

K_F : Freundlich 常数($mg \cdot g^{-1}$)。

2) 吸附剂用量对吸附效果的影响

初始浓度为 20 $mg \cdot L^{-1}$ Cr(VI) 溶液。取上述浓度(各 30 mL)的溶液于锥形瓶中，调整溶液的 pH 为 2.0，吸附材料用量分别为 5、10、15、20 mg，将它们分别加入锥形瓶中，用塞子塞好瓶口，放置于 25℃ 的恒

温摇床中摇荡 12 h 后进行取样测定[9] [10]。

3) pH 对吸附性能的影响

初始浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cr(VI)溶液。取上述浓度(30 mL)的溶液于锥形瓶中,分别调整溶液 pH 值为 2.0、4.0、6.0 和 8.0。向 12 个锥形瓶依次加入 20 mg Fe-NCM, 放置于 25°C 的恒温摇床中摇荡 12 h 后进行取样测定[11]。

5) 吸附动力学实验

拟一级动力学模型方程(Pseudo-first order equation) (式 5)和拟二级动力学模型方程(Pseudo-second order equation) (式 6) [12]线性表达式分别为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 T \quad (5)$$

$$\frac{T}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{T}{q_e} \quad (6)$$

其中

T : 接触反应时间(min),

K_1 : 拟一级吸附动力学吸附率常数(min^{-1}),

K_2 : 拟二级动力学吸附率常数($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)。

3. 结果与讨论

3.1. 复合材料的性能表征

3.1.1. X 射线衍射(XRD)分析

图 1 为 Fe-NCM 的 XRD 谱图。Fe-NCM 复合材料显示除 24° 处的一个宽的弥散衍射峰外没有其他明显的峰,表明 Fe-NCM 在无定形基质中形成无序的微晶。并且谱图中均没有出现其他相关铁材料的(221)、(210)晶面的特征峰,表明所制备的 Fe-NCM 复合材料纯度较好。

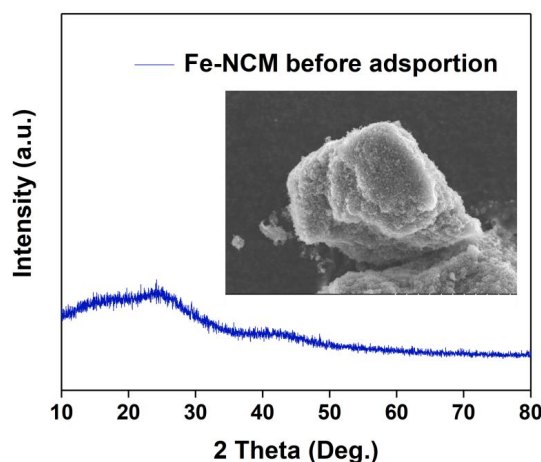


Figure 1. XRD pattern of Fe-NCM composites

图 1. Fe-NCM 复合材料的 XRD 谱图

3.1.2. 红外光谱(FTIR)分析

Fe-NCM、Fe-NCM-Cr(VI)的 FTIR 谱图如图 2 所示。Fe-NCM、Fe-NCM-Cr(VI)分别在 3415 cm^{-1} 处对应-OH 的伸缩振动,可能是结合水或表面官能团引起的;在 1593 cm^{-1} 处的吸收峰,是由 C-O 和 C=O

的伸缩振动引起的;而在 1795 cm^{-1} 处是 $\text{C}=\text{O}$ 官能团的伸缩振动;此外 1041 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)和 970 cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}$) 说明 Fe-NCM 具有丰富的含碳官能团,能够有效的捕捉溶液中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 。因此, Fe-NCM 复合材料成功合成[13]。

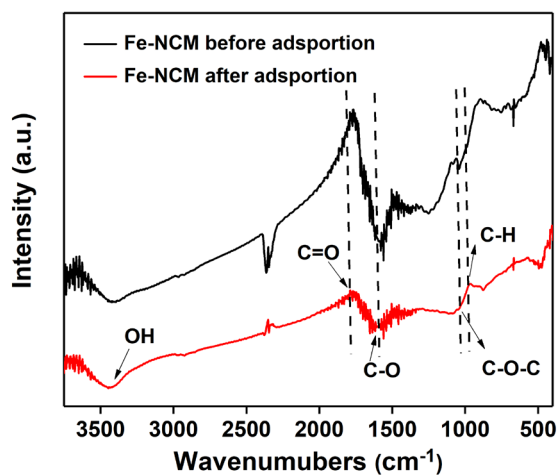


Figure 2. FTIR spectra of Fe-NCM and Fe-NCM-Cr (VI)

图 2. Fe-NCM、Fe-NCM-Cr(VI)的 FTIR 谱图

3.1.3. 场发射扫描电子显微镜(SEM)分析

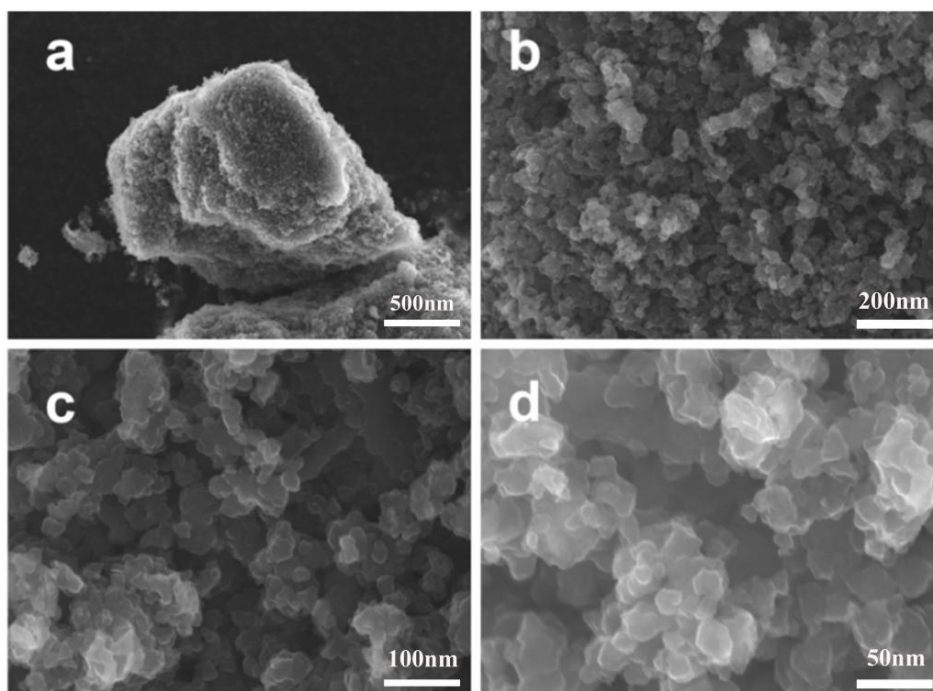


Figure 3. SEM of NCM

图 3. NCM 的 SEM 图

NCM 的 SEM 图如图 3 所示,可以看出图 a、b 表面粗糙,并且有空隙,形态比较均一。图 c、d 表面光滑而且无明显褶皱,粒径大多分布在 $500\sim 50\text{ nm}$ 之间,因此是一种性能优异的吸附材料[14]。

3.2. 吸附性能研究

3.2.1. 不同浓度对 Cr(VI)离子吸附性能的比较分析

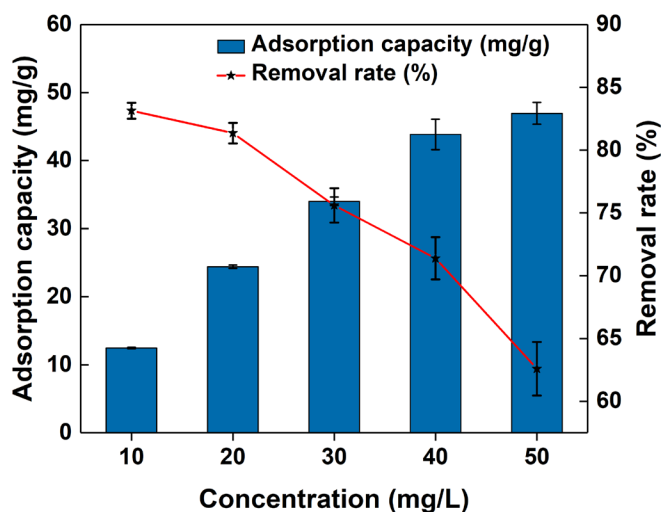


Figure 4. Effect of solution concentration on Cr(VI) removal by Fe-NCM

图 4. 溶液浓度对 Fe-NCM 去除 Cr(VI)的影响

Fe-NCM 对 Cr(VI)离子吸附性能的影响见图 4。由图 4 可知：随着 Cr(VI)浓度的增大，Fe-NCM 复合材料对 Cr(VI)的吸附容量逐渐增大，去除率反而减小。因为吸附过程中，吸附剂表面的官能团和表面结构不足以吸附过多的污染物离子。因此 Cr(VI)浓度选择 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为宜。

3.2.2. 不同吸附剂用量对 Cr(VI)离子吸附性能的比较分析

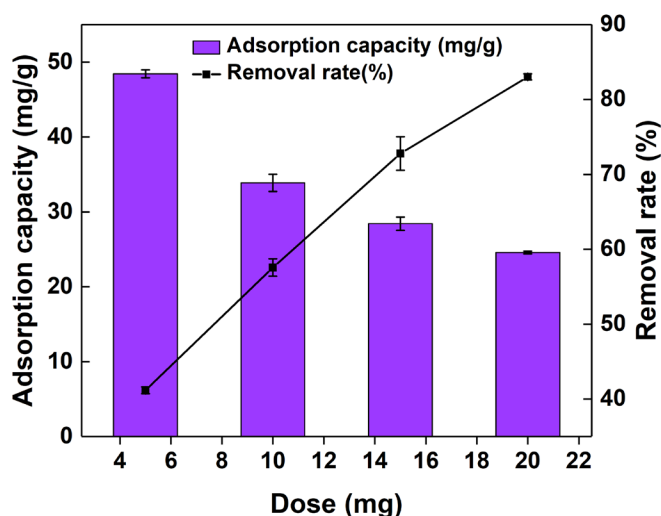


Figure 5. Effect of adsorbent dosage on Cr(VI) removal

图 5. 吸附剂用量对 Cr(VI)去除率的影响

Fe-NCM 用量对 Cr(VI)离子吸附性能的影响见图 5。由图 5 可知：当 Fe-NCM 复合材料用量增加时，对 Cr(VI)的吸附容量随之减小但 Cr(VI)去除率逐渐增大。因此 Fe-NCM 复合材料用量选择 20 mg 为宜。

3.2.3. 不同 pH 对 Cr(VI)离子吸附性能的比较分析

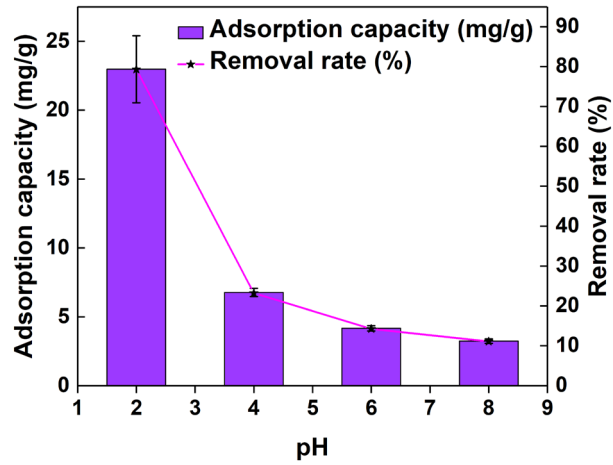


Figure 6. Effect of pH on Cr(VI) removal of Fe-NCM
图 6. pH 对 Fe-NCM 去除 Cr(VI)率的影响

pH 值对吸附性能的影响见图 6。由图 6 可知：当 pH 值的增大时，对 Cr(VI)的吸附容量及去除率均逐渐减小；当 $4.0 < \text{pH} < 8.0$ ，下降速率起伏较大，这是因为外界环境 pH 值变化导致 Fe-NCM 复合材料表面电荷发生变化[15]。当 pH 值逐渐增大至碱性环境时，静电之间同性相斥的阻力排斥 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，因而阻碍了 Fe-NCM 对 Cr(VI)的吸附，导致吸附能力减弱，所以选择最佳 pH 值为 2.0。

3.2.4. 吸附等温线研究

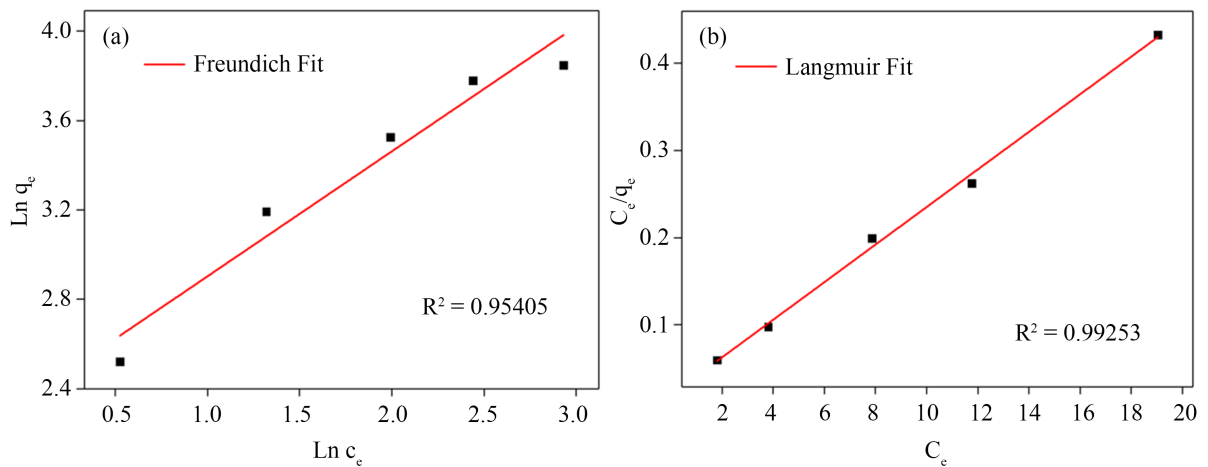


Figure 7. Linear fitting of Langmuir and Freundlich isothermal adsorption models for Cr(VI) ions adsorbed on Fe-NCM
图 7. Fe-NCM 吸附 Cr(VI)离子的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型线性拟合

Table 1. Isothermal model parameters of Cr(VI) adsorption on Fe-NCM
表 1. Fe-NCM 对 Cr(VI)的吸附等温模型参数

吸附剂	Langmuir 等温吸附方程			Freundlich 等温吸附方程		
	q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	K_L ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	K_F ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	n_F	R^2
Fe-NCM 复合材料	64.31	0.16	0.993	1.07	1.79	0.954

图 7 是计算所得的吸附等温线拟合图, 拟合相关系数见表 1。从以上数据可知, Fe-NCM 对 Cr(VI) 的吸附等温线模型与 Langmuir 等温吸附方程 $R^2 = 0.993$ 较于 Freundlich 等温吸附方程 $R^2 = 0.954$ 更好, Fe-NCM 吸附 Cr(VI) 的吸附等温线模型更符合 Langmuir 等温线模型。由此可知, Fe-NCM 复合材料表面有分布比较有序的吸附位点, 吸附剂之间存在单分子层吸附作用力[16]。

3.2.5. 吸附动力学研究

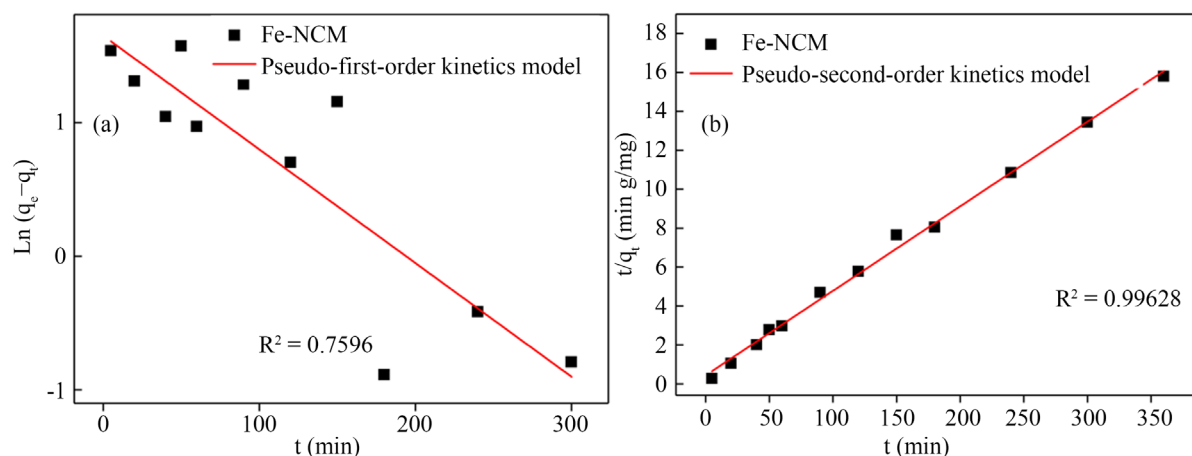


Figure 8. Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic simulation fitting curves of Cr(VI) ions adsorbed by Fe-NCM composites

图 8. Fe-NCM 复合材料吸附 Cr(VI) 离子的拟一级和拟二级动力学模拟拟合曲线

Table 2. Correlation coefficients of pseudo-first and pseudo-second order kinetics of Fe-NCM for Cr(VI)

表 2. Fe-NCM 对 Cr(VI) 的拟一级动力学和拟二级动力学相关系数

吸附剂	拟一级动力学			拟二级动力学		
	K_1 (min^{-1})	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	K_2 (min^{-1})	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
Fe-NCM 复合材料	0.011	5.22	0.759	4.34	23.04	0.996

由图 8 可知: 在 25°C 、 $\text{pH} = 2.0$ 下, 随着时间的增加, 复合材料对 Cr(VI) 的吸附量增加, 吸附时间越接近 360 min, 吸附容量增加逐渐变缓, 说明吸附时间为 360 min 时吸附基本达到平衡。此外, 如表 2 所示, 通过吸附动力学拟合结果表明, $R^2 = 0.996$, 该吸附过程更符合拟二级吸附动力学, 此吸附过程被称之为化学吸附。并且通过红外光谱分析对比, 得知吸附后材料的红外光谱发生蓝移, 说明吸附过程为化学吸附, 而且 Cr(VI) 被成功的吸附在样品表面, 与上述结果一致。

4. 结论

本文制备出 Fe-NCM 复合材料吸附剂, Fe-NCM 结晶度良好, 并且具有较好的磁化强度。并且探究了 Fe-NCM 对水体中的 Cr(VI) 离子的吸附性能。发现 Fe-NCM 复合材料对 Cr(VI) 离子具有的最高的吸附容量可达 $49.05 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。采用吸附动力学模型、吸附等温线模型对 Fe-NCM 复合材料的吸附机理进行研究, 表明 Fe-NCM 复合材料对水体中的 Cr(VI) 离子的吸附符合 Langmuir 吸附等温模型和拟二级吸附动力学模型的吸附过程。

基金项目

磁性薰衣草基碳材料对 Cr(VI) 的吸附性能研究, 创新训练项目, X20201076403。

参考文献

- [1] 公绪金, 李伟光, 张妍妍, 李刚. 活性炭吸附水中六价铬机理及影响因素[J]. 山东建筑大学学报, 2011, 26(4): 396-402.
- [2] 李林澄. 磁性吸附材料的制备及其对六价铬离子的吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆理工大学, 2020.
- [3] 石繁, 刘慧君, 黄卉卉, 曹新芳. 氯化铁改性棕榈叶、桑叶、箬叶对铬离子的吸附比较[J]. 安徽农学通报, 2018, 24(23): 18-22.
- [4] 刘小鹏, 张剑波, 王维敬, 李凤. 壳聚糖衍生物的制备及其对 Cr(VI)离子的吸附[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2003, 39(6): 880-887.
- [5] 胡志彪, 陈杰斌, 张著森, 周云龙, 李福新, 丁马太. 竹炭对铬(VI)离子吸附性能的研究[J]. 功能材料, 2008(3): 523-525.
- [6] 高海荣, 姜明月, 黄振旭, 陈凌霞, 王雅苹, 赵爱娟. 磁性黑藻生物炭复合材料的制备及其对水体 Cu²⁺的吸附[J/OL]. 化工新型材料, 2021: 1-8. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2357.TQ.20210511.1620.456.html>, 2021-05-13.
- [7] 赵静. 铁基复合材料的制备及其对水体中典型药物污染物的去除性能研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2020.
- [8] 陈齐. 铁基复合材料的设计、制备及作为超级电容器电极材料的研究[D]: [硕士学位论文]. 镇江: 江苏大学, 2019.
- [9] 杨昆仑, 周家盛, 吕丹, 孙悦, 楼子墨, 徐新华. 铁基复合材料的制备及其对水中铈的去除[J]. 化学进展, 2017, 29(11): 1407-1421.
- [10] 李娜娜. 铁基化合物@碳复合材料的制备及其储锂/钠性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海应用技术大学, 2019.
- [11] 陈浩. 铁基化合物的制备与电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- [12] 杜京光. 铁/碳纳米复合材料的制备及其在锂硫电池中电催化行为的研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2020.
- [13] 刘素琴, 龚本利, 黄可龙. 新型碳热还原法制备 LiFePO₄/C 复合材料及其性能研究[J]. 无机材料学报, 2007, 22(2): 283-286.
- [14] 牛润, 吴烈善, 周阳波, 黄诗蔚, 拜俊岑. 稀土修饰铁碳材料对糖蜜酒精废水处理效果的研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(2): 79-82.
- [15] 孟雅静, 王晓雨, 温海莲, 买兆丰, 吴启康, 肖朝虎. 玉米秸秆与甘蔗渣生物炭的制备及其对 Cr⁶⁺离子的吸附性能研究[J]. 农产品加工, 2018(3): 1-3+6.
- [16] 张华丽. 玉米秸秆对重金属离子吸附性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林农业大学, 2019.